



Instituto Superior de  
Engenharia de Coimbra

Departamento  
de Engenharia Química e Biológica

---

# **Caracterização do processo de cozedura SRCC e do período de estabilização pós-cozedura**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em  
Processos Químicos e Biológicos

**Autor**

**Joana Sofia Fernandes Soares**

**Orientador**

**Professor Doutor Luís Miguel Moura Neves de Castro**

Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

**Colaboração institucional**

M.A.Silva Cortiças, SA.

**Coimbra, dezembro 2013**

“ Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

## Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu incansável orientador de tese Professor Doutor Luís Castro pelo apoio, disponibilidade e paciência para me auxiliar não só no trabalho laboratorial mas também na redacção deste documento.

O meu sincero obrigado ao pessoal docente e não docente do Departamento de Engenharia Química e Biológica em especial à Professora Maria João Barroca, à Doutora Ana Cristina Veloso e ao Doutor Luís Jorge Assunção Martins pelo esclarecimento de dúvidas e fornecimento de material necessário ao desenvolvimento dos trabalhos laboratoriais e pela constante disponibilidade e simpatia, à Eng.<sup>a</sup> Martine Costa por estar sempre disponível no fornecimento de materiais, à Sra. Olinda Monteiro e à Sra. Isabel Góis por abrirem a porta das salas e dos laboratórios às horas mais incómodas e pela simpatia que sempre demonstraram comigo.

Quero agradecer também à empresa MASilva Cortiças, SA. por me ter acolhido para estágio curricular nas suas instalações. Durante o período de estágio tive o prazer de trabalhar com a Eng.<sup>a</sup>. Susana Pinto e o Eng.<sup>o</sup>. Álvaro Regadas, professores à altura, a quem devo em grande parte o aumento da minha literacia científica e da minha capacidade de trabalho. Com eles apreendi um vasto lote de informação acerca do setor corticeiro e tornei-me autónoma numa grande parte das tarefas realizadas no laboratório.

Não posso deixar de agradecer à Carla Dias, para além de ajudante de laboratório na empresa, tornou-se também numa professora e amiga.

Quero também expressar o meu agradecimento à Frankcork e em especial ao Eng. Pedro Valente pelo fornecimento de pranchas de cortiça com bolores e por se mostrar sempre interessado e disponível para ajudar.

Obrigada ainda aos meus amigos Brigitte Lagoa, Rita Rebelo, Hugo Abreu, Alda Batista, Fábio Santos, Steven Ramos, Filipe Esteves e Isabel Almeida que estiveram do meu lado a ler e reler o documento e a suportar as minhas crises de desespero e ansiedade.

Obrigada ao meu irmão Marco, que com apenas 9 anos já consegue dizer palavras de força e apreço para que a “mana” ganhe força e determinação.

Por último e com muito carinho agradeço aos meus pais pelo apoio incondicional e constante, pela força, pela educação. Se consegui o que consegui e sou o que sou é a eles que o devo e são eles que me dão vontade de ser mais e melhor.

Obrigada!

## Resumo

Este relatório de estágio descreve as atividades desenvolvidas no estágio curricular desenvolvido no laboratório de controlo de qualidade da empresa do sector rolheiro MASilva, cortiças, SA.

A problemática da presença de 2,4,6-tricloroanisol em vinhos engarrafados, suscita grande preocupação tanto no sector vinícola como no sector corticeiro responsável pela vedação de garrafas de vinho. Neste sentido apresenta-se, ainda, as experiências realizadas, paralelamente ao estágio, nos laboratórios do ISEC e da MASilva e que se prenderam essencialmente com aspetos relacionados com a contaminação pelo composto químico 2,4,6-tricloroanisol, o TCA.

Assim, caracterizou-se o método inovador de cozedura de cortiça, o SRCC, existente na unidade fabril de alter do Chão da empresa M.A.Silva, e que possibilita à empresa reduzir substancialmente da percentagem de TCA em rolhas acabadas. Para validar a eficácia deste sistema na remoção de TCA da água de cozedura determinou-se a capacidade de eliminação por destilação *flash* promovida na torre de desgaseificação do sistema racional de cozimento de cortiça. Esta experiência foi posteriormente complementada com estudos de destilação simples e *flash* de soluções aquosas contaminadas com TCA, realizadas em laboratório.

Com base na experiência realizada ao sistema de cozedura de cortiça SRCC o nos resultados obtidos no controlo de qualidade da produção pode concluir-se que este sistema é eficaz na diminuição da concentração de TCA em pranchas de cortiça. Por outro lado, a destilação *flash* que ocorre na torre de volatilização permite que a água de cozedura da cortiça fique praticamente isenta de TCA minimizando a ocorrência de contaminação cruzada entre pranchas de cortiça cozidas em bateladas sucessivas.

As experiências realizadas à escala piloto, por destilação simples e *flash* permitiram comprovar que o TCA volatiliza rapidamente quando sujeito a processos de destilação, sendo maioritariamente eliminado nas primeiras alíquotas de vapor formado.

Conclui-se ainda que TCA presente na solução residual é inferior ao limite de deteção deste analito em vinho, e que é de 2ng/L, resultado que decorre do elevado grau de eficiência de remoção do TCA das soluções aquosas, que foi sempre superior a 95%.

Desta forma pode concluir-se que o processo de cozedura de cortiça SRCC implementado na indústria corticeira MASilva 3 constitui um ganho substancial na salvaguarda da qualidade do produto final.

Finalmente, foi realizado um estudo com o objetivo de identificar os fungos com maior capacidade de produzir TCA quando em contacto com o precursor, TCP, no período de estabilização pós cozedura, tendo-se concluído que os bolores de cor verde quando em contacto com os haloanisois são os que produzem maior quantidade de TCA devendo, por isso, merecer especial atenção na indústria corticeira.

**Palavras-chave:** SRCC, cozedura de cortiça, 2,4,6-tricloroanisol, 2,4,6-triclorofenol, MASilva Portugal, rolhas de cortiça, controlo de qualidade.

## Abstract

The issue of the presence of 2,4,6-trichloroanisole in bottled wine reveals a great concern both the wine and cork sector as in the cork sector is responsible for sealing bottles. The objective of this work is the study of an innovative cork cooking method, SRCC is responsible for the decrease in TCA percentage in finished stoppers. To validate the feasibility of this process were made simple and flash distillations in contaminated solutions. It was possible to verify that the TCA when exposed to high pressure and temperature tends to be removed for the contaminated solution in the first moments of the distillation and the residue solution presents concentrations below the detection level of this compound in wine (2 ng/L).

Aiming to identify the fungi able to produce TCA by means of biomethylation, reaction experiments were made with cork planks where was possible to visualize mold with different colors, sizes, and morphologies. It was used a method that consists in contaminate the boards with the forerunner of TCA, TCP and future maceration. Analysis was carried out in MASILVA PORTUGAL by SPME-GC/MC.

A traineeship was still carried out in PORTUGAL MASILVA company That was based not only on the analysis of the referred samples, but also the integration on the internal activities of the company understanding the chemical and physical analyses made on the cork stoppers in the various stages of production and development of the final quality report.

**Keywords** SRCC , cork cooking , 2,4,6- trichloroanisole , 2,4,6-trichlorophenol , MASilva Portugal , cork stoppers , quality control.

## Índice

Índice de Figuras .....	viii
Índice de Tabelas .....	x
1. INTRODUÇÃO .....	11
1.1. Motivação .....	11
1.2. Estrutura do documento .....	11
1.3. A cortiça e o sector corticeiro .....	12
1.4. O 2,4,6-Tricloroanisol (TCA) .....	14
1.5. Estudo do estado da arte .....	15
2. INOVAÇÃO NO PROCESSO DE COZEDURA DA INDÚSTRIA CORTICEIRA – SRCC .....	18
2.1. A preparação da cortiça .....	18
2.2. O Processo tradicional de cozimento de cortiça .....	19
2.3. O novo sistema de cozedura de cortiça .....	21
2.4. Avaliação da eficácia da torre de extracção de voláteis do sistema SRCC .....	24
2.5. Conclusão .....	25
3. Estudo da volatilidade do 2,4,6-tricloroanisol .....	27
3.1. Procedimento experimental .....	27
3.1.1. Experiência de destilação simples .....	27
3.1.2. Experiência de destilação <i>flash</i> .....	29
3.2. Materiais e Métodos .....	30
3.3. Resultados e Discussão .....	31
3.3.1. Destilação simples .....	32
3.3.2. Destilação <i>flash</i> .....	35
a) Ensaio 1 .....	36
b) Ensaio 2 .....	38
c) Ensaio 3 .....	40
d) Ensaio 4 .....	41
3.4. Conclusão .....	44
4. Avaliação da influência do tipo de fungo existente no processo de formação do 2,4,6-tricloroanisol em cortiça contaminada com 2,4,6-triclorofenol .....	46
4.1. Procedimento experimental .....	47
4.2. Material e métodos .....	51
4.3. Resultados e discussão .....	51
4.4. Conclusão .....	58
5. Estágio curricular na empresa do sector corticeiro: M. A. Silva Portugal .....	60
5.1. Descrição do local de estágio .....	60
5.2. O processo produtivo da MASilva .....	60
5.3. Actividades desenvolvidas nos Laboratórios da MASilva Portugal .....	66
5.3.1. Realização de ensaios físicos .....	66



---

5.3.2. Realização de ensaios químicos .....	75
5.4. Conclusão.....	86
6. Conclusões finais.....	87
7. Bibliografia.....	89
[ANEXO A].....	91

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Composição percentual dos compostos existentes na cortiça (IMBIOTEC, 2010). .....	13
Figura 2- Reação de biometilação realizada por fungos filamentosos (IMBIOTEC, 2010). .....	15
Figura 3- Sistema racional de cozedura de cortiça da MASilva e pormenor da paleta de cortiça que irá ser cozida no sistema SRCC. ....	22
Figura 4- Torre de remoção de voláteis, sistema de filtração e permutador de calor do circuito interno de tratamento da água de cozedura. ....	23
Figura 5- Evolução da concentração de TCA na água de cozedura à entrada e saída da torre de desgasificação e no vapor condensado, ao longo de uma experiência efectuada à escala industrial. ....	25
Figura 6- Equipamento utilizado para a realização de uma destilação simples a uma solução aquosa de TCA. ....	28
Figura 7- Sistema de destilação <i>flash</i> utilizado. ....	30
Figura 8- Massa de TCA existente na solução inicial ( $t=0$ ) e nos destilados recolhidos ao longo da experiência. ....	32
Figura 9- Massa de TCA em função do tempo decorrido para ensaios com diferentes solventes de TCA. ....	34
Figura 10- Massa de TCA na solução original e volume de vapor extraído e massa de TCA volatilizado para cada amostra, relativamente ao ensaio 1. ....	37
Figura 11- Massa de TCA na solução original e volume de vapor extraído e massa de TCA volatilizado para cada amostra, relativamente ao ensaio 2. ....	39
Figura 12- Massa de TCA na solução original e volume de vapor extraído e massa de TCA volatilizado para cada amostra, relativamente ao ensaio 3. ....	40
Figura 13- Massa de TCA na solução original e volume de vapor extraído e massa de TCA volatilizado para cada amostra, relativamente ao ensaio 4. ....	42
Figura 14- Colónias dos fungos mais frequentes em pranchas de cortiça responsáveis pela contaminação com TCA (Liverpool John Moores University). ....	46
Figura 15- Modo de acondicionamento das pranchas de cortiça na incubadora. ....	48
Figura 16- Contaminação de uma rolha de cortiça com TCP. ....	49
Figura 17- Modo de divisão da prancha de cortiça em que C é o segmento que foi contaminado, NC é o ensaio em branco e G é a fracção que foi granulada. ....	50
Figura 18- Granulado de prancha de cortiça no interior de papel de alumínio. ....	50
Figura 19- Maceração das pranchas de cortiça em estudo. ....	51

Figura 20- Placa P10. ....	52
Figura 21- Placa P4-C. ....	56
Figura 22- Prancha com fungos no seu interior.....	56
Figura 23-Precesso de rabaneação das pranchas de cortiça. ....	62
Figura 24- Brocagem de pranchas de cortiça. ....	62
Figura 25-Zona de rectificação de medidas na MASilva. ....	63
Figura 26-Zona de escolha de rolhas na MASilva. ....	63
Figura 27-Zona de lavação na empresa MASilva. ....	64
Figura 28-Aspecto final de rolhas colmatadas. ....	64
Figura 29- Fluxograma do processo de produção de rolhas de cortiça. ....	65
Figura 30- Rolhas embaladas em SO <sub>2</sub> . ....	65
Figura 31- Equipamento de análise de dimensões e humidade utilizado na MASilva. ....	67
Figura 32- Medidor de humidade inserido no “MedCork”. ....	68
Figura 33- Medidor de humidade manual Aqua-Boy.....	68
Figura 34-Roda de aromas Quercus. ....	71
Figura 35- Extração da rolha da garrafa dos tubos para medição da força de extração. ....	72
Figura 36- Equipamento responsavel pela medição da força de extração em rolhas acabadas, Extalab Plus. ....	73
Figura 37- Medição da progressão capilar em rolhas de cortiça acabadas.....	74
Figura 38- Medição da capacidade de vedação das rolhas ao vinho. ....	75
Figura 39- Rolhas em maceração em frascos de vidro com tampa esmerilada. ....	76
Figura 40- Colocação do TCA-d5 em vials, recta de calibração do equipamento no software e vials com a solução de macerado prontos a analisar. ....	77
Figura 41- Uso do amostrador SPME para o processo de extracção e o de dessorção do material extraído para análise por GC. ....	77
Figura 42-Equipamento utilizado para a análise da concentração de TCA.....	78
Figura 43- Tiras de análise de peróxidos em rolhas de cortiça e respectiva escala de cores. ....	79
Figura 44- Análise semi-quantitativa da concentração de peróxidos em rolhas. ....	80
Figura 45- Equipamento FTIR. ....	82
Figura 46- Fotómetro utilizado para análise da migração de pigmentos.....	83
Figura 47- Balão contendo água destilada em ebulição e 10 rolhas de aglomerado 1+1....	84
Figura 48- À direita as rolhas onde se utilizou a cola nova e à esquerda as rolhas onde se utilizou a cola antiga após contacto com água em ebulição durante uma hora. ....	84

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Massa de TCA no início de cada ensaio, massa de TCA no resíduo, percentagem de TCA extraído nos primeiros 60 minutos de destilação e percentagem de TCA perdido para o meio ambiente nos ensaios 8, 9, 10 e 11. ....	33
Tabela 2- Massa de TCA no início de cada ensaio, massa de TCA no resíduo, percentagem de TCA extraído na primeira amostra de destilado e percentagem de TCA perdido para o meio ambiente nos ensaios com soluções de água de cozedura de cortiça, etanol e água destilada contaminadas com 2, 4, 6-tricloroanisol. ....	34
Tabela 3- Dados do ensaio 1 de destilação flash de solução aquosa de TCA. ....	38
Tabela 4- Dados do ensaio 2 de destilação <i>flash</i> de solução aquosa de TCA. ....	39
Tabela 5- Dados do ensaio 3 de destilação <i>flash</i> de solução aquosa de TCA. ....	41
Tabela 6- Dados do ensaio 4 de destilação <i>flash</i> de solução aquosa de TCA. ....	43
Tabela 7- Tabela resumo dos quatro ensaios elaborados. ....	44
Tabela 8- Resultados obtidos a partir da aplicação do Método 2. ....	53
Tabela 9- Resultados obtidos a partir da aplicação do Método 2. ....	57
Tabela 10- Valores de concentração de TCA em rolhas de cortiça contaminadas com solução de TCP. ....	58
Tabela 11- Especificações de medidas para rolhas naturais e aglomeradas. ....	69
Tabela 12- Grupos de aromas conforme a norma ISO 22308. ....	71
Tabela 13- Características técnicas do ExtraLab plus. ....	73
Tabela 14- Características técnicas do fotómetro utilizado. ....	83

# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1. Motivação**

O sector corticeiro tem necessidade de assegurar a melhoria contínua da qualidade dos produtos que fabrica, em particular do seu produto nobre, as rolhas de cortiça. Esta melhoria e aperfeiçoamento passam, entre outros, por garantir um controlo adequado de propriedades físicas e químicas em todas as fases do processo de produção destes vedantes. Um dos principais problemas que afeta o setor corticeiro é a contaminação de rolhas por um composto químico, o 2,4,6-tricloroanisol (TCA). Com vista a desenvolver estudos que permitissem aprofundar o conhecimento já existente em torno deste composto químico com propriedades tão características, foi proposta a possibilidade de estagiar numa unidade fabril deste sector de actividade.

Assim, o trabalho inicialmente proposto acabou por derivar em grande parte num estágio curricular realizado nos laboratórios da empresa M. A. Silva Cortiças, SA em que o objectivo foi a integração no departamento de qualidade de uma empresa do sector rolheiro. Esta etapa teve a duração de cerca de um ano e foi muito enriquecedora a nível teórico e prático pois permitiu que o estagiário realizasse todos os procedimentos seguidos na unidade fabril para análise da qualidade dos produtos em fabricação e do produto final. Com vista a assegurar parte dos objetivos iniciais, complementou-se o estágio curricular com alguns pequenos estudos acerca do TCA, que foram realizados em paralelo com a actividade do estágio, nos laboratórios do ISEC e da MASilva.

## **1.2. Estrutura do documento**

O presente relatório de estágio encontra-se estruturado em cinco capítulos.

Neste capítulo, além da indicação da motivação que levou à realização do trabalho e da descrição da estrutura do documento, será efetuada a introdução ao tema, referindo-se de forma sucinta o enquadramento do setor e da cortiça, bem como a descrição dos processos de formação do TCA na cortiça.

Apresenta-se ainda um estudo do estado da arte do TCA sob várias perspetivas, como sejam a evolução da contaminação do TCA em rolhas, vinhos e águas, o impacto deste

composto na indústria corticeira, os métodos de análise utilizados e os processos de remoção do TCA de pranchas e/ou rolhas de cortiça.

No segundo capítulo pretende-se caracterizar um processo inovador de cozedura de cortiça designado de “Sistema Racional de Cozedura de Cortiça (SRCC) e que existe numa unidade fabril do grupo a que empresa acolhedora do estágio pertence. Este processo diferencia-se dos métodos tradicionais por cozer as pranchas de cortiça sob pressão e incluir um processo de remoção do TCA em contínuo. Neste capítulo pretendeu-se descrever e avaliar a eficiência do sistema SRCC na remoção do TCA.

Para perceber melhor as propriedades físicas do TCA e validar a potencialidade da destilação *flash* (utilizada no sistema SRCC) na remoção deste composto elaborou-se o estudo apresentado no terceiro capítulo.

No quarto capítulo apresentam-se os resultados de um conjunto de experiências cujo objetivo consistia em identificar os principais fungos responsáveis pela produção de TCA, tendo-se analisado pranchas que continham fungos com morfologias diferentes e que se encontravam presentes na cortiça após a cozedura e estabilização pós-cozedura.

No quinto capítulo são apresentadas as actividades realizadas no âmbito do estágio curricular realizado na empresa M. A. Silva Cortiças, SA e, por último, apresentam-se as conclusões gerais do trabalho no capítulo 6.

### **1.3. A cortiça e o sector corticeiro**

Estatisticamente pode considerar-se que o montado de sobro ocupa uma área mundial de 2,139,942 de hectares o que faz com que este setor desempenhe um papel fulcral na economia e ecologia de vários países do mediterrâneo. Em Portugal concentra-se 34 % da área mundial o que corresponde a 23 % da floresta nacional. (APCOR, 2013)

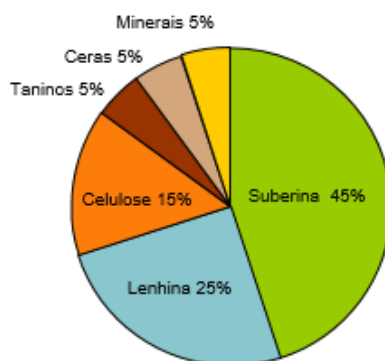
A produção mundial de cortiça é superior a 201 mil toneladas destacando-se mais uma vez Portugal como líder na produção com 49,6 %, correspondendo a 100 mil toneladas anuais. Já no que diz respeito ao número de empresas deste setor contam-se 860 a operar em Portugal, que produzem cerca de 40 milhões de rolhas por dia e empregam cerca de 8 mil trabalhadores. Quanto à exportação, no ano de 2012 Portugal apresenta uma quota de mercado de 64.7 %, sendo por isso o líder mundial de exportações de cortiça, seguido pela Espanha que conta com 16 % da quota do mercado. (APCOR, 2013)

O principal sector de destino dos produtos de cortiça é a indústria vinícola que absorve 68.4 % da produção mundial de cortiça. O setor da construção civil tem vindo a

evoluir em termos de representatividade contando com 31,6 % da cortiça trabalhada, onde se incluem produtos como pavimentos, isolamentos e revestimentos, cubos, placas, folhas, tiras e ainda produtos de decoração (APCOR, 2013)

Neste sentido, sabe-se que a floresta portuguesa, além do incontornável valor ambiental, é extremamente importante a nível económico e social assumindo cerca de 11,2 % do Valor Acrescentado Bruto (VAB) industrial, 3,2 % do VAB nacional, 11,5 % do emprego da indústria, 2,4 % do emprego nacional e 9,4 % das exportações nacionais. O setor da cortiça assume dentro destes valores 13,6 % do VAB sectorial, 0,3 % do VAB nacional e 1,6 do VAB industrial. A cortiça é ainda o segundo setor desta fileira que mais contribui para as vendas nacionais para mercados externos, com 20,5% contando com cerca de 860 estabelecimentos fabris e criando cerca de 15000 postos de trabalho. (APCOR, 2014)

A cortiça é um material proveniente da natureza que é constituído por cerca de 45% de suberina, polifenóis como lenhina e taninos (cerca de 33%), polissacarídeos, essencialmente hemicelulose e celulose, ceras, compostos terpenóides, glicerina, água e sais minerais. (1)



**Figura 1- Composição percentual dos compostos existentes na cortiça (IMBIOTEC, 2010).**

A suberina é uma mistura de ácidos fenólicos ligados a uma longa cadeia de ácidos gordos o que dá ao composto a capacidade de hidrofobicidade e elasticidade, enquanto que a lenhina é um polímero bastante complexo composto por três monómeros fenipropanóides que são o álcool p-hidroxi-cinamil, o álcool coniferil e o álcool sinapil (IMBIOTEC, 2010) Este composto confere à cortiça características como a impermeabilidade e a resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais da cortiça.

#### 1.4. O 2,4,6-Tricloroanisol (TCA)

Em termos químicos o 2,4,6-tricloroanisol (TCA) é uma molécula cuja fórmula química é  $C_7H_5Cl_3O$ , com elevada estabilidade devido à aromaticidade do anel benzénico.

Quando se encontra presente na cortiça está associado a desvios organolépticos comumente designados por “gosto a rolha”, que se caracterizam por possuir um aroma idêntico ao cheiro a mofo que, embora inofensivo para a saúde, quando detectado em vinhos pode inviabilizar o consumo dos mesmos.

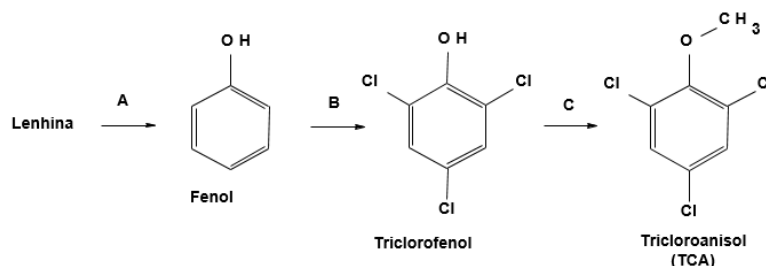
O composto em estudo tem um limite de deteção na ordem dos nanogramas por litro, o que indica que será facilmente detetável pelo cliente final, mesmo em concentrações reduzidas. Quando dissolvido em água, o TCA pode ser detetado numa gama de valores entre 30 e 300 pg/L, enquanto no vinho pode ser detetado a partir de 1,5 ng/L. (APCOR, 2010) (IMBIOTEC, 2010)

Os haloanisóis, classe de compostos químicos da qual faz parte o composto em estudo, têm origem numa reação bioquímica de defesa realizada por fungos filamentosos designada por biometilação. Esta reação ocorre quando os referidos microrganismos entram em contacto com os seus precursores, os halófenóis, de onde se destacam os clorofenóis. Estes últimos compostos são usados de forma intensiva como pesticidas e fungicidas com um nível de toxicidade elevado. O clorofenol que é precursor do TCA é o 2, 4, 6- triclorofenol (TCP).

Os fungos filamentosos podem crescer em pranchas de cortiça ou nos materiais de madeira existentes nas caves e são os responsáveis por, através de uma reação de biometilação, transformar o 2,4,6-Triclorofenol (TCP) em 2,4,6-Tricloroanisol

Os clorofenóis, como o TCP, são compostos lipossolúveis, podendo, por isso, penetrar facilmente através da parede celular e da membrana citoplasmática atingindo o interior das células dos microrganismos presentes na cortiça, causando danos de forma irreversível às proteínas e ao material genético. Deste modo, existem vários fungos filamentosos que como se sentem “ameaçados” activam um mecanismo de defesa transformando, por biometilação, o TCP em TCA. A reação é processada por uma enzima, a clorofenol o-metiltransferase produzida pelos próprios fungos e está representada na Figura 2.





**Figura 2- Reação de biometilação realizada por fungos filamentosos (IMBIOTEC, 2010).**

Inicialmente a reação ocorre devido a compostos fenólicos existentes na lenhina. Na fase A dá-se o processamento da cortiça que permite a libertação de monómeros de fenol que posteriormente são clorados por agentes externos formando o TCP (fase B). Seguidamente, por ação da enzima clorofenol o-metiltransferase ocorre a o-metilação e consequente produção de TCA. Desta forma a célula é capaz de transformar um composto altamente tóxico num composto inofensivo que é segregado pela célula. Pelo facto de o TCA possuir um carácter volátil, pode ser rapidamente absorvido pela cortiça.

Existe muito pouca informação disponível sobre as propriedades deste composto para além da pressão de vapor, a constante de Henry e a solubilidade em água, (INNOCORK, 2007) , não se tendo identificado qualquer referência que descreva estudos de determinação da volatilidade do TCA com alguma especificidade. (Neto, 2005)

## 1.5. Estudo do estado da arte

Os compostos organoclorados pertencem ao mais importante grupo de poluentes prioritários na agência americana de protecção ambiental (EPA), tendo a União Europeia estabelecido limites para a concentração destes analitos em água destinada ao consumo humano. A sua presença em cortiça pode ter diferentes origens, incluindo o uso de fungicidas, herbicidas, preservantes de madeira ou produtos de lavagem contendo 2,4,6-triclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol e pentaclorofenol, seja no ambiente de desenvolvimento do sobreiro seja por contaminação durante o processo de transformação.

Estudos anteriores efectuados em pranchas de cortiça concluíram que, apesar dos níveis se encontrarem abaixo do limite de percepção sensorial a presença de TCA resulta de uma contaminação ambiental externa durante o período de crescimento da cortiça (9 anos), uma vez que as quantidades detectadas na região junto ao solo e na parte exterior da prancha foram significativamente maiores do que nas partes superiores da árvore e na parte junto ao tronco (JUANOLA, et al., 2002).

Existem várias referências sobre a intensidade dos gostos e aromas nos vinhos correntes, nomeadamente o designado “gosto a rolha”. Por exemplo, numa prova do Wine Challenge de 1996, em que foram testadas 6000 garrafas, 6,3% tinham problemas. Estimou-se há alguns anos que os custos relativos a 2% dos produtos desperdiçados corresponderiam a cerca de 560 milhões de euros por ano na Europa. A nível mundial falava-se em cerca de 10 biliões de USD. Como se pode verificar, trata-se de um problema economicamente importante associado à melhoria da qualidade dos vinhos produzidos (Gil, 2002). Actualmente a indústria rolheira tem mais cuidados sendo que algumas rolhas, as marcadas e tratadas são submetidas ao tratamento de esterilização por agentes químicos sendo por vezes embalados em sacos impermeáveis (geralmente de 1000 a 1500 rolhas), onde se efectuou o vácuo, por vezes em atmosfera de dióxido de carbono o que reduz drasticamente a contaminação por fungos. Mais recentemente o dióxido de carbono foi substituído por dióxido de enxofre gasoso, que com doses correctas (0,65-1 mg/rolha) não tem suscitado problemas (Gil, 1998).

Tendo como objectivo a redução do TCA em rolhas de cortiça foram-se desenvolvendo vários métodos sendo que uns se focam na remoção do TCA e outros na eliminação dos microrganismos presentes em pranchas.

Um desses métodos é a desodorização por aquecimento da cortiça em que a cortiça é aquecida a 80 °C durante 6 a 8 horas após o qual as substâncias que provocam os odores são parcial ou totalmente eliminadas. No entanto, como o TCA está especificamente adsorvido pelos compostos macromoleculares que constituem a cortiça, este é dificilmente desorvido a seco, por evaporação. O contacto com vapores de etanol em determinadas condições é igualmente um método de desodorização. A cortiça é introduzida numa atmosfera de etanol com uma temperatura entre 18 e 24 °C durante um mês, no entanto, para além de ser um processo moroso, o efeito de desodorização perdura por um curto espaço de tempo pois a solução actua nas camadas superficiais da cortiça e o TCA poderá migrar de camadas mais internas para o exterior (KONOSHI, et al., 1992).

A extracção com n-pentano em Soxhlet é outro dos métodos referenciados para a remoção do TCA presente na cortiça. Este método é considerado bastante eficiente removendo o TCA presente na superfície interna e externa da rolha. Este método é utilizado apenas à escala laboratorial uma vez que industrialmente torna-se muito caro e de manuseamento perigoso correndo-se o risco de contaminação da cortiça com o solvente (BARKER, et al., 2001).

Os processos de remoção de TCA submetendo as pranchas a elevadas pressões não tardaram a surgir e em 2001 surgiu um processo patenteado de tratamento e extracção dos compostos orgânicos da cortiça utilizando um fluido denso sob pressão (10 a 60bar), a uma temperatura entre os 10 e os 120 °C. Nestas condições o fluido de extracção encontra-se num estado supercrítico conseguindo-se uma extracção selectiva dos odores da cortiça não afectando significativamente a sua estrutura (LUMIA, et al., 2001).

Outro processo patenteado de extracção dos odores da cortiça utiliza uma mistura de álcool e água no estado de vapor. Este processo é semi-contínuo onde a mistura é vaporizada e direccionada para entrar em contacto com a cortiça a uma temperatura entre 25 e 100 °C e dentro de um intervalo de pressões de 0,01 a 2 bar. (BORDADO, et al., 2003).

Outra técnica estudada na remoção do TCA das rolhas de cortiça é a extracção supercrítica. Neste caso efectuaram-se ensaios utilizando dióxido de carbono e concluiu-se estar perante um processo rápido e quantitativo de extracção de TCA de matrizes sólidas complexas, como é o caso da cortiça (TAYLOR, et al.)

Em 2001, foi motivo de pedido de patente mundial um processo físico-químico para remoção dos odores da cortiça por utilização de uma suspensão aquosa de carvão activado obtida a partir do coco (CIONI, 2001).

## **2. INOVAÇÃO NO PROCESSO DE COZEDURA DA INDÚSTRIA CORTICEIRA – SRCC**

A cozedura das pranchas de cortiça é a primeira etapa do processo de produção de rolhas de cortiça naturais e é essencial para assegurar a boa qualidade do produto final. Esta etapa consiste numa operação de extracção sólido-líquido realizada com água em ebulição. Antes da cozedura, as células de cortiça encontram-se comprimidas de forma irregular, mas durante este processo, o gás existente dentro das células expande. Em resultado, a estrutura da cortiça torna-se mais regular e o seu volume aumenta em cerca de 20 por cento o que melhora a sua qualidade pela diminuição de fendas na sua textura e promove o aumento da elasticidade da mesma. Esta operação visa não só melhorar a estrutura interna da cortiça mas também a remoção de sais minerais, compostos de longas cadeias de carbono, taninos, açúcares e alguns compostos voláteis.

Estudo recentes demonstraram que a cozedura assume um papel importante na remoção de compostos voláteis indesejáveis, nomeadamente do 2,4,6- triclороанisol, bem como na diminuição da probabilidade de desenvolvimento da actividade fúngica que poderá ser responsável pelo aparecimento de compostos químicos responsáveis por desvios organolépticos na cortiça. (Álvarez-Rodríguez et al., 2002)

### **2.1. A preparação da cortiça**

A organização do sector industrial da cortiça em Portugal divide-se em ramos de actividade com um processo de transformação faseado e classificado em vários subsectores: a preparação, a transformação, a granulação e a aglomeração, sendo que a produção de rolhas naturais engloba o setor de preparação e de transformação, no qual as pranchas de cortiça cozida são transformadas em rolhas de cortiça natural. A preparação engloba as operações de selecção, cozedura e estabilização e triagem da cortiça que, nesta fase, se encontra sob a forma de prancha e segue o ciclo de produção como matéria-prima da transformação. Este subsector integra i) a estabilização pós tiradia, a qual compreende um período mínimo de repouso da cortiça de seis meses (CEliège, 2001), processo em que as pranchas são empilhadas ao ar livre para que a cortiça perca água e seiva, oxide os

polifenóis e estabilize dimensionalmente, ii) a Cozedura e iii) a estabilização pós cozedura, processo no qual a cortiça cozida é deixada em repouso entre 3 dias e uma semana

## 2.2. O Processo tradicional de cozimento de cortiça

Desde o início da produção industrial de rolhas de cortiça que a cozedura tem vindo a ser realizada com água em ebulição, durante um intervalo de tempo que normalmente varia entre 60 e 90 minutos. O sistema tradicional de cozedura consiste numa tina aberta (com cerca de 20 m<sup>3</sup> de volume), normalmente com o fundo em cobre ou latão, cujas paredes laterais são, frequentemente, prolongadas em refractário. O aquecimento é efectuado por fogo directo na base da tina, utilizando lenha ou briquetes de pó de cortiça como combustível. Habitualmente, a caldeira é ligada no dia anterior ao início da cozedura, sendo o fogo mantido durante os dias em que se procede à cozedura, apesar de apenas se cozer cortiça num número restrito de horas do dia.

De forma a economizar tempo, água e energia, no processo tradicional de cozedura a mesma água é utilizada para cozer um número elevado de bateladas de cortiça em tratamentos sucessivos. Normalmente, procede-se à cozedura diária de 6 ou 7 bateladas de aproximadamente 1.500 kg cada, pelo que no final do ciclo de cozedura já se pode ter cozido na mesma água (adicionando-se apenas a água de reposição) cerca de 70 bateladas (105 toneladas). Durante os fins-de-semana, a operação é interrompida, dando-se o desenvolvimento de fungos e de maus cheiros que deverão necessariamente afectar a qualidade da cortiça cozida. Assim, a cortiça é “lavada” dos compostos indesejáveis nas primeiras cozeduras, mas a concentração residual destas substâncias vai aumentando na água de cozedura à medida que se acrescentam bateladas, pelo que a capacidade extractiva do processo vai diminuindo, podendo mesmo a cozedura contribuir para um aumento da concentração da globalidade dos contaminantes da cortiça.

A título de exemplo desta limitação dos sistemas tradicionais de cozedura indica-se, na figura 1, a evolução da concentração de fenóis totais (método de Folin-Ciocalteu, desenvolvido por Singleton & Rossi, 1965) e de sólidos totais (método gravimétrico, APHA, 1998), ao longo de um período semanal de cozedura num sistema tradicional existente na empresa Subercentro (capacidade de 16.000 L de água, 1.200 kg de cortiça por batelada). Verifica-se que a concentração destes compostos aumenta ao longo do ciclo semanal, apesar da quantidade de sólidos e fenóis extraídos por unidade de massa de cortiça cozida diminuir devido à progressiva saturação da água e consequente

diminuição do rendimento de extracção. Neste processo tradicional de cozedura, operando uma semana consecutiva, ocorre apenas cerca de 60% da extracção que existiria, caso a capacidade extractiva do processo se mantivesse equivalente à compatível com a qualidade de água existente ao fim do primeiro dia de cozedura (a concentração final obtida é de 3,37 g/L de fenóis totais e 7,39 de sólidos totais, enquanto que a potencial seria de 6,44 e 12,10 g/L, respectivamente). De referir que no último dia, apesar da quantidade de cortiça cozida ser a mesma (12 toneladas), apenas se extrai 30% dos sólidos totais e 20% dos fenóis totais extraídos no primeiro dia. Assim, num sistema em que a concentração de polifenóis fosse controlada e monitorizada ocorreriam a ganhos significativos em termos de controlo de qualidade do produto, na medida em que se saberia qual a taxa de extracção de taninos que se poderia manter homogénea.

Outro problema associado ao processo de cozedura tradicional reside na possibilidade de ocorrência da contaminação cruzada. A extracção de contaminantes (nomeadamente de TCA) de uma prancha de cortiça contaminada e a sua passagem para a água pode, num sistema tradicional, levar à contaminação das pranchas não contaminadas adjacentes ou das bateladas posteriormente cozidas na mesma água. Por outro lado, a humidade da prancha à saída da cozedura é um factor crítico na formação de fungos (Oliveira et al., 2005), pelo que o facto de as pranchas saírem do processo tradicional de cozedura com teores de humidade da ordem dos 40%, potencia o aparecimento de compostos indesejáveis na cortiça.

O consumo elevado de água constitui outra importante limitação associada ao processo tradicional de cozedura que tem vindo a colocar-se com maior acuidade, em resultado da adopção de mudanças mais frequentes da água de cozedura. Efectivamente, o Código das Boas Práticas Rolheiras (CEliège, 2001) veio exigir a mudança mais frequente da água, com vista à salvaguarda da qualidade da água e da cortiça cozida, facto pelo qual com o tradicional sistema de cozedura se observa um incremento significativo dos volumes de água consumida e de efluentes contaminados rejeitados. O deslocamento actual da actividade de preparação de cortiça para a região do Alentejo, onde o problema da escassez de água se faz sentir de uma forma mais notória, vem potenciar a necessidade de alterar o tradicional sistema de cozedura e racionalizar os consumos de água.

Finalmente, o sistema tradicional de cozedura mostra-se bastante ineficiente em termos energéticos, uma vez que a cozedura é efectuada aberta para a atmosfera e não há aproveitamento energético dos efluentes gerados. Também em termos de produtividade

o processo tradicional é pouco eficaz, uma vez que exige um dispêndio de mão-de-obra considerável.

### **2.3. O novo sistema de cozedura de cortiça**

O sistema tradicional de cozedura consiste na imersão das pranchas de cortiça em água em ebulição, durante um intervalo de tempo que normalmente varia entre 60 e 90 minutos numa tina aberta em cobre, aço ou latão. A mesma água é frequentemente utilizada para cozer um número elevado de bateladas de cortiça em tratamentos sucessivos, pelo que normalmente, se procede à cozedura diária de 6 ou 7 bateladas de aproximadamente 1.500 kg cada, pelo que no final do ciclo de cozedura já se pode ter cozido na mesma água (adicionando-se apenas a água de reposição) cerca de 70 bateladas (105 toneladas). Durante os fins-de-semana, a operação é interrompida, ocorrendo o desenvolvimento de fungos e de maus cheiros que deverão necessariamente afectar a qualidade da cortiça cozida.

Assim, no sistema tradicional a eficiência do processo de cozedura vai-se reduzindo à medida que a água vai ficando mais contaminada. Outro problema associado ao processo de cozedura tradicional reside na possibilidade de a extração de contaminantes (nomeadamente de TCA) de uma prancha de cortiça contaminada ao passar para a água de cozedura, poder levar à contaminação das pranchas não contaminadas adjacentes ou das bateladas posteriormente cozidas na mesma água, originando o problema da contaminação cruzada. Por outro lado, a humidade da prancha à saída da cozedura é um fator crítico na formação de fungos (Oliveira et al., 2005), pelo que o facto de as pranchas saírem do processo tradicional de cozedura com teores de humidade da ordem dos 40%, potencia o aparecimento de compostos indesejáveis na cortiça.

Com vista a ultrapassar este conjunto de problemas a M.A.Silva instalou na unidade fabril de Alter do Chão, na fábrica M.A.Silva 3, um sistema de cozedura que foi desenvolvido no âmbito do projeto de investigação e desenvolvimento ICPME - SRCC - Sistema Racional de Cozimento de Cortiça, financiado pela Agência de Inovação que apresenta diversas inovações relativamente ao sistema tradicional e que se descreve de seguida. Trata-se de um sistema cozedura em sistema fechado, sob pressão que permite

aumentar a capacidade extractiva do processo e, simultaneamente, obter ganhos significativos de poupança energética.



**Figura 3- Sistema racional de cozedura de cortiça da MASilva e pormenor da paleta de cortiça que irá ser cozida no sistema SRCC.**

O processo inicia-se pelo aquecimento da água de rede alimentada a um tanque de água de processo com capacidade de 70 m<sup>3</sup>, recorrendo a permutador de calor de placas. Entretanto, procede-se ao carregamento da tina de cozedura (TC) com as paletes de cortiça, transportadas por ponte rolante e suportada em paletes de aço inox, sendo a porta fechada automaticamente. A água é posteriormente transferida do tanque de reserva para a caldeira de cozedura da cortiça, procedendo-se ao incremento da temperatura da mesma, por meio do permutador de um outro permutador de placas, que permite elevar a temperatura de cozedura até 105°C e uma pressão de 1,3 bar.

O sistema de cozedura inclui, ainda, um processo de tratamento da água de cozedura em contínuo que consiste numa torre de extracção de voláteis onde se promove a destilação flash da água de cozedura e a filtração da água de cozedura. Na passagem pela torre de remoção de voláteis, a água de cozedura que se encontra a 105°C sofre uma destilação *flash*, decorrente da redução de pressão observada na torre de 1,3 bar para a pressão atmosférica, levando a que cerca de 0,8% da corrente líquida volatilize e com ela, preferencialmente, os compostos voláteis indesejáveis, nomeadamente o TCA que possa ser extraído da cortiça e que se encontra dissolvido na água de cozedura.

Assim, após se atingir o nível máximo dentro do tanque de cozedura, inicia-se o circuito interno de água que passa pela torre de remoção de voláteis, pelo sistema de



filtração e posteriormente por um permutador de placas que reaquece a água de cozedura para os 105 °C.



**Figura 4- Torre de remoção de voláteis, sistema de filtração e permutador de calor do circuito interno de tratamento da água de cozedura.**

A remoção em contínuo de contaminantes voláteis permite minorar a possibilidade de contaminação cruzada da cortiça com água contaminada, em resultado de operações de cozimento anteriores.

Os vapores extraídos na torre de extracção de voláteis (D) são condensados num permutador de carcaça e tubos e, posteriormente, estes são enviados do separador gás/líquido para a unidade de tratamento de efluentes. O sistema inclui, ainda, um permutador de calor que permite recuperar o calor da corrente de vapor saída da torre de remoção de voláteis, através do aquecimento da água de rede que vai sendo enviada para o depósito de reserva de água limpa que será usada na reposição das diversas perdas do sistema.

Durante o processo de cozedura é efectuada continuamente a reposição da água de cozedura e a monitorização da qualidade da mesma em termos de taninos, indirectamente monitorizados pelo pH da água de cozedura. Faz-se, ainda, o registo e controlo do tempo e temperatura de cozedura. Uma vez terminado o tempo de cozedura procede-se ao vazamento da caldeira, transportando a água para um tanque de 40m<sup>3</sup> que funciona como

reserva de água suja. Deste tanque, a água contaminada é continuamente bombeada e filtrada para o tanque de reserva. Quando a água se encontra próximo do grau de saturação definido como limite para descarga de efluente, esta é enviada do tanque de 70 m<sup>3</sup> ou de 40 m<sup>3</sup> ou, ainda, da tina de cozedura para a ETAR.

## **2.4. Avaliação da eficácia da torre de extracção de voláteis do sistema SRCC**

Com vista a averiguar da eficácia da torre de remoção de voláteis realizou-se uma experiência em que se contaminou 20 m<sup>3</sup> de água do furo com uma concentração de 4,31 ppb de TCA que foi colocada na tina de cozedura e se simulou um processo de cozedura, avaliando-se a concentração de TCA antes e após a passagem pela torre de remoção de voláteis e, ainda, no condensado do vapor formado na torre de volatilização, recolhido no separador, durante um ciclo de cozedura de 90 minutos.

A determinação do TCA foi feita por GC/MS de acordo com a metodologia que será descrita no capítulo seguinte.

Na figura seguinte encontram-se os resultados obtidos em termos da concentração da corrente líquida à entrada e após a torre de volatilização e no condensado ao longo da simulação do ciclo de cozedura de 90 minutos.

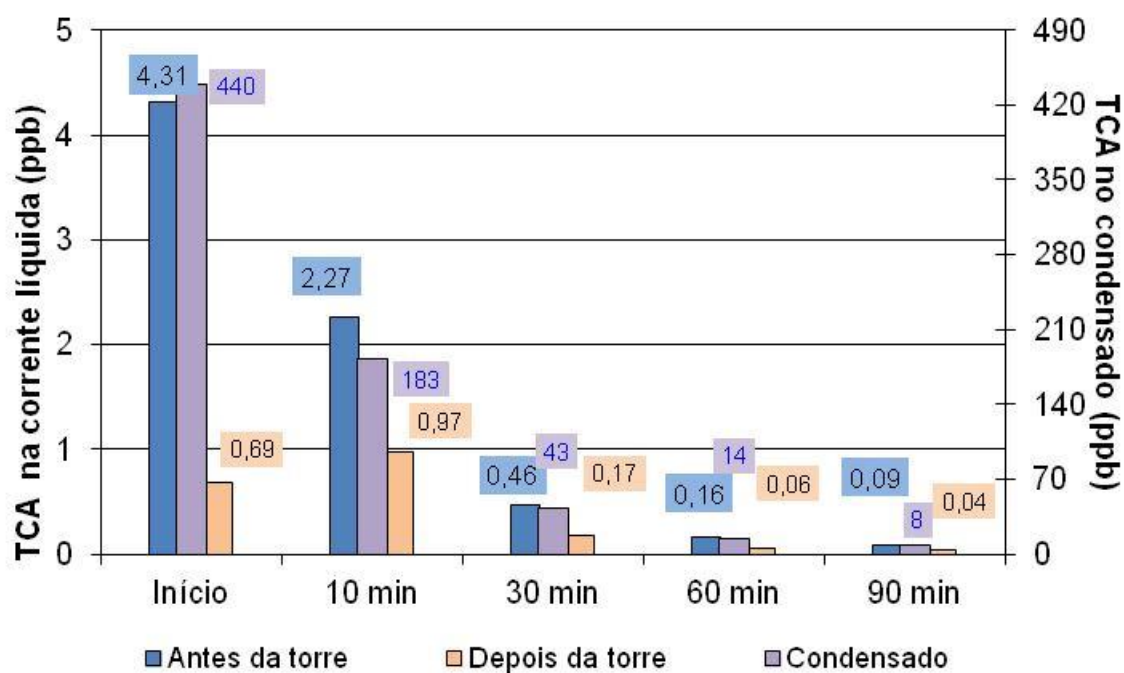


Figura 5- Evolução da concentração de TCA na água de cozedura à entrada e saída da torre de desgasificação e no vapor condensado, ao longo de uma experiência efectuada à escala industrial.

Conforme se pode observar na figura anterior, o TCA passa preferencialmente para a fase vapor, conseguindo-se uma remoção, ao fim de uma hora de cozedura, de 96% do TCA inicialmente presente. Por outro lado, verifica-se que a eficiência de remoção inicial, quando a concentração de contaminante é elevada, foi de 84%, enquanto ao fim de 1,5 hora a remoção era ainda superior a 50%, apesar da concentração de TCA ser já muito reduzida.

## 2.5. Conclusão

A experiência realizada permitiu atestar que o sistema de tratamento da água de cozedura baseado na destilação *flash* desde a pressão de cozedura de 1,3 bar até à pressão atmosférica que ocorre na torre de volatilização permite reduzir significativamente a concentração de TCA na água de cozedura, minimizando a possibilidade de ocorrência de contaminação cruzada entre pranchas de cortiça cozidas em bateladas sucessivas, o que constitui um ganho substancial em salvaguarda da qualidade do produto final, relativamente ao processo tradicional.

Estes resultados muito positivos do sistema de cozedura da MASilva também puderam ser atestado nas análises correntes de controlo de qualidade realizadas no âmbito

do estágio, em que se constatou que nos lotes de rolhas fabricadas com cortiça cozida neste sistema tinham uma incidência de contaminação com TCA muito inferior às rolhas cozidas em sistema tradicionais de cozedura.

### **3. Estudo da volatilidade do 2,4,6-tricloroanisol**

O 2,4,6-Tricloroanisol, cujo nome é comumente abreviado para TCA, apesar de ser, conforme se referiu anteriormente, inofensivo para a saúde humana, constitui um dos principais responsáveis pelo desvio organolético associado a cheiros e aromas fúngicos passíveis de serem encontrados na cortiça.

Neste capítulo descreve-se um estudo laboratorial realizado com o intuito de avaliar a capacidade de remoção do TCA de soluções aquosas, nomeadamente em água destilada, numa solução etanólica a 12% (teor semelhante ao do vinho) e em água de cozedura. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Instituto Superior de Engenharia de Coimbra e as amostras foram analisadas em termos de teor de TCA no laboratório da empresa M. A. Silva Cortiças, SA.

#### **3.1. Procedimento experimental**

De seguida descreve-se o procedimento experimental seguido na destilação simples de uma solução aquosa de TCA

##### **3.1.1. Experiência de destilação simples**

Para o desenvolvimento deste estudo foi necessário a preparação de uma solução de 2, 4, 6-tricloroanisol com concentração conhecida. Como este componente tem um limite de deteção bastante reduzido, o objetivo seria obter uma concentração final de cerca de 25 ppt. Para o efeito, dissolveu-se 0,002 g de TCA (reagente) em 20 mL de álcool etílico para uma dissolução da totalidade do reagente pesado. De seguida dului-se num balão volumétrico de 1 L com água destilada e procedeu-se às dissoluções necessárias até se obter a concentração desejada.

Para a realização do ensaio de destilação usou-se a instalação cuja imagem se apresenta abaixo. Colocou-se cerca de 400 ml da solução com 25 ppt de TCA num balão

de destilação de 1 L e procedeu-se à destilação simples desta solução com cronometragem do tempo. Para garantir a condensação do vapor formado utilizou-se primeiramente um condensador de duplo tubo com 30 cm de comprimento usando como fluido de arrefecimento a água da rede. Durante este procedimento registou-se a evolução da temperatura até ao ponto de ebulição com um termómetro de bolbo de mercúrio em contacto com a fase de vapor. No entanto, aquando da realização dos cálculos verificou-se que as perdas do TCA para o meio ambiente eram muitíssimo elevadas (cerca de 90%). Por este motivo, alterou-se o material usado passando a utilizar-se um balão de destilação de 2 L e um condensador com 40 cm de comprimento.

Registou-se ainda o tempo decorrido desde o início da destilação até à queda da primeira gota de destilado. A partir deste momento recolheram-se amostras de destilado de 20 ml nos primeiros 20 minutos de ebulição e de 40 ml no período restante da experiência. Terminada a destilação foi retirada uma amostra do resíduo, cujo volume era cerca de 40 ml.



**Figura 6- Equipamento utilizado para a realização de uma destilação simples a uma solução aquosa de TCA.**

Foram realizados nove ensaios alterando a concentração de TCA na solução aquosa inicial, dois ensaios utilizando como solvente uma solução etanólica a 12% e um ensaio utilizando água de cozedura de cortiça.

Com a primeira instalação, cujo condensador apresentava um comprimento muito menor realizaram-se 7 ensaios mas a maior parte foi descartada em resultado das elevadas perdas de TCA observadas.

As amostras de destilado e resíduo recolhidas foram analisadas no laboratório da empresa M. A. Silva Cortiças por GC/MS com extração por SPME, conforme será descrito no capítulo 4.

### **3.1.2. Experiência de destilação *flash***

Com vista a simular o sistema de desvolatilização existente no sistema de cozedura da MASilva 3, anteriormente descrito, procedeu-se a um conjunto de experiências em que se procurou avaliar a eficiência de remoção do TCA de diferentes soluções através da destilação *flash*.

As amostras utilizadas nesta experiência foram preparadas de forma análoga ao que foi descrito na secção anterior.

Para realizar estes ensaios foi utilizado uma montagem cuja fotografia é apresentada adiante, e que consistia numa panela de pressão à qual foi adoptada um sistema que permite fazer o *flash* da solução em ebulição.

Colocaram-se 5 L da solução a estudar na panela de pressão com capacidade de 50 L. Fechou-se a panela e aqueceu-se a solução, recorrendo a uma chama de gás butano. Quando se atingiu a pressão de 1,2 bar (ou quando se começava a observar perda de vapor pela válvula de segurança), interrompeu-se o aquecimento e abriu-se imediatamente uma válvula de esfera causando a despressurização do sistema. O vapor libertado foi encaminhado para uma proveta com 800 ml de água destilada à temperatura ambiente, onde ocorreu a sua condensação. Desta forma, obteve-se uma solução passível de análise para aferir a percentagem de TCA removido da solução inicial.

Recolhida a primeira amostra de destilado a válvula de esfera foi fechada, o sistema foi novamente aquecido e repetiu-se a operação até que a solução a destilar fosse de aproximadamente 3 L.

Repetiu-se o ensaio alterando o volume inicial de solução para 10 L e alterando a pressão a que se efectuou a destilação *flash* para 1,1 e 1,3 bar.

Nesta fase mediu-se a temperatura inicial e final da solução que se encontrava na proveta bem como o seu volume final com o objetivo de fazer um balanço entálpico ao sistema.



**Figura 7- Sistema de destilação *flash* utilizado.**

Tal como se referiu anteriormente, as amostras de destilado e resíduo recolhidas foram analisadas no laboratório da empresa M. A. Silva Cortiças, SA.

### 3.2. Materiais e Métodos

De seguida listam-se e caracterizam-se de forma resumida os reagentes e equipamento usados nestas experiências, bem como o método analítico seguido para a determinação do TCA.

Reagentes:	Equipamento
- TCA:	- Balança analítica
2,4,6-trichloroanisol	Mettler Toledo AG204
Grau de pureza: 99%	d=0,1 mg
Laboratório: Aldrich	
	-Cromatógrafo GC/MS
- Etanol	Thermo Trace equipado com coluna de
Grau de pureza: 99.99%	polidimetilsiloxano.
Fórmula empírica: C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	
G= 0,79 em que G é a densidade relativa	



A análise das amostras recolhidas foi realizada por micro-extração em fase sólida (SPME) combinada com um cromatógrafo GC/MS. Esta técnica foi introduzida por Pawliszyn e colaboradores no ano de 1990 e apresentou-se como uma alternativa aos métodos tradicionais de extracção em espaço de cabeça dinâmico, extracção líquido-líquido e outras técnicas de extracção (ARTHUR, et al., 1990). O método analítico envolve a exposição de uma fase estacionária à amostra e a partição dos analitos entre fases. De seguida estes são termicamente desorvidos e injetados num cromatógrafo gasoso com detector por espectrometria de massa (GC/MS) (BIGHAM, et al., 2002). Esta técnica elimina a utilização de solventes orgânicos, apresenta vantagens como a redução do tempo de análise e permite, ainda, a automatização da preparação das amostras, aplicando-se a uma vasta gama de moléculas, tais como pesticidas, aromas e produtos farmacêuticos (Riboulet, et al., 2002).

Após a maceração das pranchas colocaram-se 10 ml da solução de macerado em *vials* de 20 ml contendo 3 g de NaCl de modo a que a saturação fosse atingida com o objectivo de favorecer a extracção do composto em estudo. Seguidamente adicionou-se a cada *vial* a solução padrão de TCA-d5 e fecharam-se os frascos com cápsula magnética. Uma vez pronta a amostra, esta é colocada no suporte de amostras do amostrador do equipamento GC/MS e de seguida é automaticamente analisada.

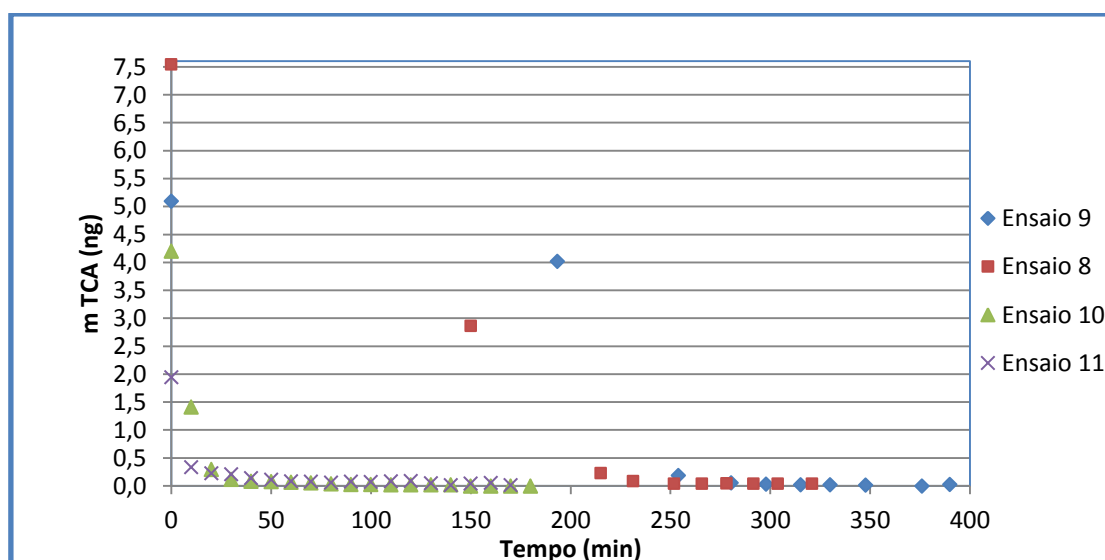
### 3.3. Resultados e Discussão

Neste subcapítulo apresentam-se os resultados e as principais conclusões das experiências de destilação simples e de destilação *flash* que permitiram avaliar a eficiência de remoção do TCA de soluções aquosas recorrendo a esta técnica.

### 3.3.1. Destilação simples

A partir da concentração de TCA no destilado calculou-se a massa deste composto em cada amostra. Na Figura 10 encontram-se os valores da massa de TCA removidos no destilado ao longo da experiência, para os ensaios em que se partiu de uma solução aquosa de TCA.

Foram realizados 11 ensaios, no entanto, apenas se encontram os resultados dos ensaios 8, 9, 10 e 11 uma vez que os anteriores apresentaram perdas muito elevadas de TCA para a atmosfera por se ter utilizado um condensador de menores dimensões.



**Figura 8-** Massa de TCA existente na solução inicial ( $t=0$ ) e nos destilados recolhidos ao longo da experiência.

O primeiro ponto de cada ensaio corresponde ao instante inicial (Tempo = 0) indicando a massa de TCA existente na solução inicial.

A partir dos dois primeiros ensaios verificou-se que uma grande percentagem de TCA saía logo nos primeiros 40 mL de destilado recolhido. Foi essencial retirar amostras de 10 mL para obter uma análise mais detalhada nos primeiros minutos de ebulição. Na tabela 10 indicam-se os valores da concentração inicial da amostra, percentagem de TCA libertada até aos 60 minutos após a queda da primeira gota de destilado e a percentagem de TCA perdido para a atmosfera.

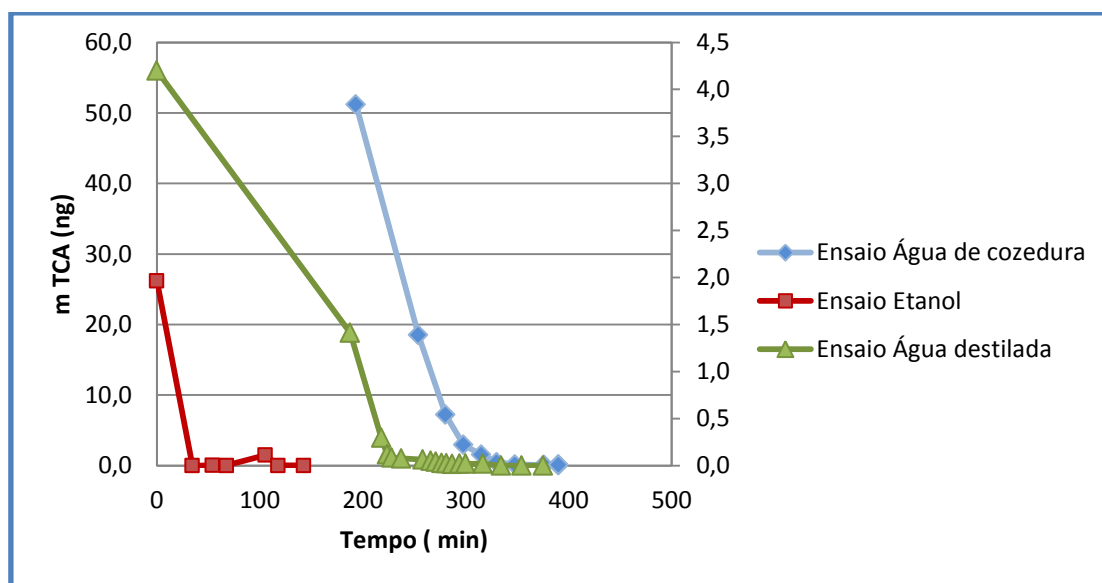
**Tabela 1- Massa de TCA no início de cada ensaio, massa de TCA no resíduo, percentagem de TCA extraído nos primeiros 60 minutos de destilação e percentagem de TCA perdido para o meio ambiente nos ensaios 8, 9, 10 e 11.**

	C <sub>TCA início</sub> (ppt)	m <sub>TCA início</sub> (ng)	C <sub>TCA resíduo</sub> (ppt)	m <sub>TCA resíduo</sub> (ng)	% de TCA removido na primeira amostra de destilado	% TCA perdido
Ensaio 8	18,85	7,54	0,5	0,040	38%	55%
Ensaio 9	12,73	5,09	0,3	0,024	79%	14%
Ensaio 10	10,50	4,20	0,0	0,000	46%	46%
Ensaio 11	16,45	6,58	0,2	0,013	30%	44%

Da análise da tabela 2 pode concluir-se que a maior parte do TCA é removido na primeira amostra de destilado. No entanto, as perdas de TCA para a atmosfera são superiores ao expectável. Tal facto pode dever-se á à perda de vapor na instalação. Apesar de se ter mudado para um condensador de duplo tubo com cerca de 30 cm de comprimento, aquando da realização dos ensaios notou-se que se formavam gotículas de condensado a uma distância de tubo de cerca de 10 cm pelo que se deduz que existia vapor que não condensava sendo libertado para a atmosfera. Para melhorar estas perdas sugere-se a utilização de um condensador em forma de espiral e com comprimento superior ao utilizado para que seja garantida uma maior área de contato entre o vapor e o fluido frio responsável pela condensação.

Conclui-se ainda que os valores de TCA no resíduo são sempre menores que o limite de deteção do mesmo em água (0,03 a 0,3 ng/L) (IMBIOTEC, 2010)

Na figura seguinte apresenta-se a comparação dos resultados obtidos para as experiências efectuadas com solventes distintos: água destilada, etanol e água de cozedura de cortiça.



**Figura 9- Massa de TCA em função do tempo decorrido para ensaios com diferentes solventes de TCA.**

Da Tabela 3 pode concluir-se que nos três casos, a concentração de TCA diminui bastante, na primeira amostra de destilado. No entanto, considerando apenas o ensaio cujo solvente é água de cozedura de cortiça, conclui-se que a diminuição da concentração é mais notória na primeira amostra de destilado mas continua a diminuir de forma gradual até ao final da destilação.

**Tabela 2- Massa de TCA no início de cada ensaio, massa de TCA no resíduo, percentagem de TCA extraído na primeira amostra de destilado e percentagem de TCA perdido para o meio ambiente nos ensaios com soluções de água de cozedura de cortiça, etanol e água destilada contaminadas com 2, 4, 6-tricloroanisol.**

	m TCA início (ng)	m TCA resíduo (ng)	TCA removido na primeira amostra de destilado	TCA removido da solução inicial	TCA perdido
Ensaio Água de cozedura	161,66	0,1368	32%	99,9%	49%
Ensaio Etanol	26,19	0,0184	0,16%	99,9%	94%
Ensaio Água destilada	4,2	0	33%	100	46%

Em todos os casos se verifica que a concentração de TCA no resíduo é inferior ao limite de deteção deste composto em vinhos (2 ppt), o que atesta que o processo de extracção de TCA de soluções aquosas por destilação se mostra muito eficiente.

### 3.3.2. Destilação *flash*

Nesta fase foram realizados quatro ensaios utilizando como solvente uma solução de água destilada contaminada com TCA com uma concentração de 25 ppt.

Tendo como objetivo averiguar a capacidade de remoção do TCA do solvente aquoso por meio de destilação *flash* estudou-se a evolução da concentração de TCA removido por volume de solução extraída para a proveta em cada ensaio efetuado. Efetuou-se um balanço entálpico ao sistema para cada amostra recolhida. Determinou-se com base na pressão do sistema a temperatura inicial do vapor de água e desta forma, o calor sensível libertado na condensação do vapor em contacto com a água fria:

$$Q_{\text{cedido}} = \rho \times \Delta V \times C_{pv} \times (T_{Ps} - T_{Patm}) + \rho \times \Delta V \times \lambda_{100^{\circ}\text{C}} + \rho \times \Delta V \times C_{p\text{água}} (T_{Patm} - T_f) \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

$Q_{\text{cedido}}$  - Calor cedido pelo vapor saído da panela;

$\rho$  - massa volúmica da água;

$\Delta V$  - volume condensado na proveta;

$C_{pv}$  - Calor específico do vapor à temperatura média entre a temperatura de saturação e a temperatura da solução à pressão atmosférica;

$T_{Ps}$  - Temperatura da solução à pressão de saturação;

$T_{Patm}$  - Temperatura da solução à pressão atmosférica;

$\lambda_{100^{\circ}\text{C}}$  - Calor latente de vaporização da água à temperatura de 100°C;

$C_{p\text{água}}$  - Calor específico da água à temperatura média entre a temperatura à pressão atmosférica e a temperatura da solução final na proveta;

$T_f$  - Temperatura final da solução na proveta.

Desprezando as perdas de calor para o exterior, pode considerar-se que o calor cedido pelo vapor saído da panela será integralmente gasto na elevação da temperatura da água contida na proveta:

$$Q_{\text{recebido}} = m_p \times c_p \times (T_f - T_i) \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

$Q_{\text{recebido}}$  – Calor recebido na proveta;

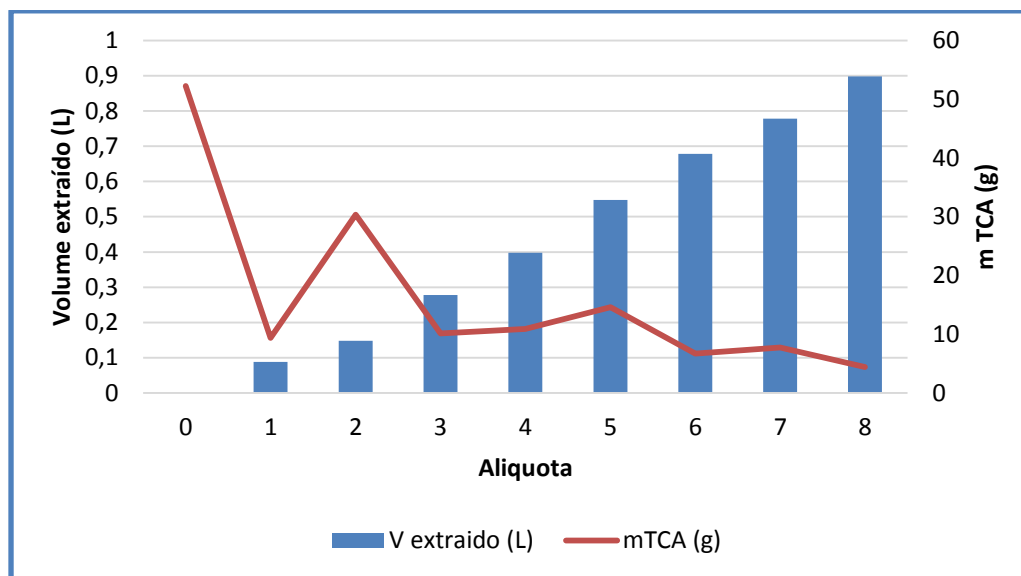
$T_i$  – Temperatura inicial da solução na proveta.

De seguida, serão apresentados os resultados referentes à concentração de TCA nas amostras recolhidas. Se as perdas de calor no sistema forem desprezáveis espera-se que o calor libertado na condensação do vapor libertado no *flash*, na proveta fosse exatamente igual ao que é libertado. No entanto, em condições reais, existem diversas perdas, o que leva à necessidade de cálculo do calor libertado pelo sistema e consequente análise do erro associado.

#### a) Ensaio 1

O primeiro ensaio foi realizado para um volume de solução de 5 L, com uma concentração inicial de 10,45 ppt. Na proveta encontravam-se 800 ml de água destilada à temperatura ambiente. A despressurização realizou-se à pressão de 1,2 bar e nesta fase esperava-se que o vapor formado levando consigo grande parte do TCA presente na solução condensasse na água fria existente na proveta, aumentando o seu volume, e retendo o TCA volatilizado.

Da análise da Figura 12 pode concluir-se que com o aumento do volume de solução extraído da panela de pressão, diminui a concentração de TCA na amostra volatilizada, isto é, que a remoção do TCA presente na solução inicial ocorre fundamentalmente na sequência da primeira destilação *flash* realizada. A diminuição é mais drástica nos primeiros 300 ml de solução extraída o que vai de encontro ao que se verificou nos resultados da realização da destilação simples.



**Figura 10-** Massa de TCA na solução original e volume de vapor extraído e massa de TCA volatilizado para cada amostra, relativamente ao ensaio 1.

No que diz respeito ao balanço entálpico realizado pode concluir-se que existe uma discrepância entre o calor cedido pela amostra vaporizada da panela e o calor recebido pela proveta. Esta diferença pode ser explicada pela deficiente vedação da panela de pressão, bem como por pequenas fugas de vapor existentes na válvula de despressurização e no borbulhamento do vapor saído da panela na proveta.

**Tabela 3- Dados do ensaio 1 de destilação flash de solução aquosa de TCA.**

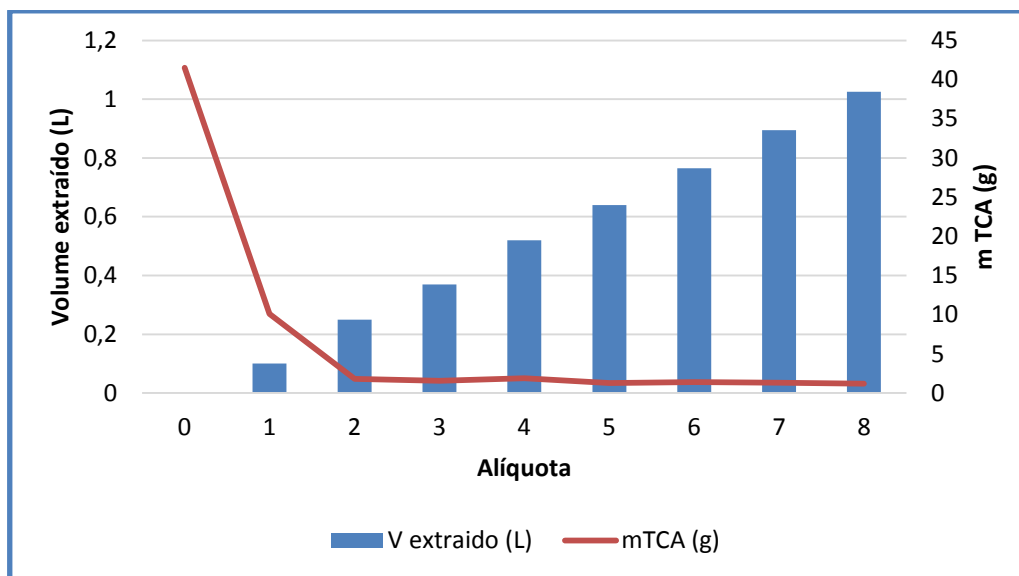
Alíquota	V <sub>final</sub> na proveta (cm <sup>3</sup> )	C <sub>TCA</sub> amostra extraída (ppt)	m <sub>TCA</sub> (mg x 10 <sup>9</sup> )	% de TCA removida da solução inicial	Q <sub>recebido</sub> (kJ)	Q <sub>cedido</sub> (kJ)	% Erro
1	888	10,55	9,37	7,5%	199,2	192,0	4%
2	860	35,30	30,36	24,3%	137,0	165,6	17%
3	930	10,90	10,14	8,1%	288,4	217,9	32%
4	920	11,85	10,90	8,7%	265,8	221,2	20%
5	950	15,40	14,63	11,7%	329,8	234,1	41%
6	930	7,20	6,70	5,4%	285,8	234,1	22%
7	900	8,60	7,74	6,2%	220,7	224,2	2%
8	920	4,80	4,42	3,5%	263,8	230,8	14%

Da análise da tabela pode verificar-se que as percentagens de erro associadas ao balanço entálpico não são muito significativas. Verifica-se também que ao fim da terceira alíquota, havia-se vaporizado 5,6% da solução existente na panela e a massa de TCA volatilizada já era superior a 40%, relativamente à colocada na solução inicial da panela. Pela análise do resíduo remanescente na panela, verificou-se que ficou um volume de cerca de 3,9 L de solução com uma concentração de TCA de 0,3 ppt, o que se traduz numa redução de massa de TCA de 97,8% e uma perda para a atmosfera de 22,4%.

#### **b) Ensaio 2**

O Ensaio 2 consistiu numa repetição do ensaio anterior, tendo-se realizado nas mesmas condições de pressão (1,2 bar) e usado um volume inicial dentro da panela de pressão análogo (5L de solução com um teor de 8,3) De igual modo, verifica-se que a maior parte do TCA é volatilizado nos primeiros 300 ml de volume extraído da panela, como se pode verificar na figura seguinte.





**Figura 11-** Massa de TCA na solução original e volume de vapor extraído e massa de TCA volatilizado para cada amostra, relativamente ao ensaio 2.

Para cada amostra retirada, verifica-se que a concentração de TCA na mesma vai diminuindo. A partir dos 895 ml extraídos da panela o valor da concentração de TCA removido tende a estabilizar. Também neste ensaio se verificou um erro pouco significativo relativamente ao balanço entálpico realizado.

**Tabela 4-** Dados do ensaio 2 de destilação *flash* de solução aquosa de TCA.

Alíquota	V <sub>final</sub> na proveta (cm <sup>3</sup> )	C <sub>TCA</sub> amostra extraída (ppt)	m <sub>TCA</sub> (mg x 10 <sup>9</sup> )	% de TCA removida da solução inicial	Q <sub>recebido</sub> (kJ)	Q <sub>cedido</sub> (kJ)	% Erro
1	900	11,2	10,08	25,2%	223,5	221,6	1%
2	950	1,9	1,81	4,5%	329,2	237,3	28%
3	920	1,7	1,56	3,9%	265,3	224,2	15%
4	950	2,0	1,90	4,8%	327,9	243,8	26%
5	920	1,4	1,29	3,2%	261,4	233,7	11%
6	925	1,5	1,39	3,5%	274,8	217,4	21%
7	930	1,4	1,30	3,3%	284,7	223,9	21%
8	930	1,3	1,21	3,0%	282,1	237,2	16%

Ao analisar a Tabela pode concluir-se que o volume extraído em cada amostra foi relativamente próximo, quanto à concentração de TCA esta diminuiu drasticamente na primeira amostra sendo que nas seguintes continua a haver libertação de TCA mas em concentrações menores, no entanto, esta diminuição não segue uma linha tendência como o verificado no ensaio 1.

### c) Ensaio 3

Tendo em conta os resultados anteriormente obtidos, realizou-se um terceiro ensaio no qual se fez variar o volume inicial de solução a destilar passando a 10 L com o objetivo de aumentar o número de amostras a retirar, tornando, desta forma, a análise mais pormenorizada.

Neste ensaio a panela de pressão operou à pressão de 1,3 bar. Com esta alteração verificou-se um aumento da concentração de TCA nas amostras recolhidas. No entanto, ao contrário do que aconteceu quando se realizou a destilação simples do TCA, não aconteceu uma diminuição progressiva da concentração de TCA nas sucessivas alíquotas retiradas. Como se pode observar na Tabela 6 a massa de TCA na última amostra é de  $7,04 \times 10^{-9}$  g.

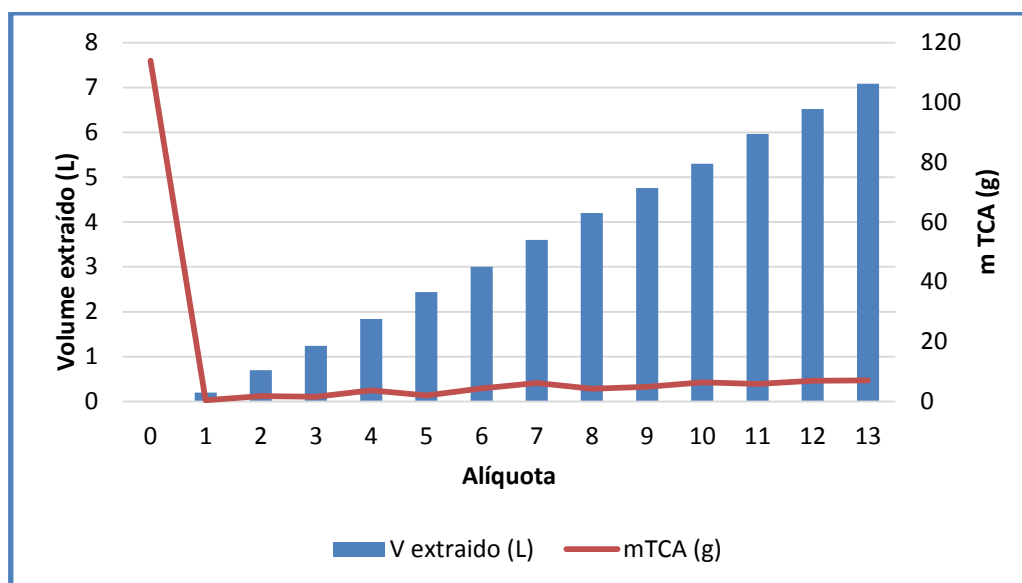


Figura 12- Massa de TCA na solução original e volume de vapor extraído e massa de TCA volatilizado para cada amostra, relativamente ao ensaio 3.

Depois de efetuados os cálculos do balanço entálpico pode concluir-se que a percentagem de erro não ultrapassa os 50 %. Com o aumento da pressão a que se realizou a experiência aumentaram também as fugas de vapor não só pelas extremidades da vedação da panela mas também pela válvula de despressurização.

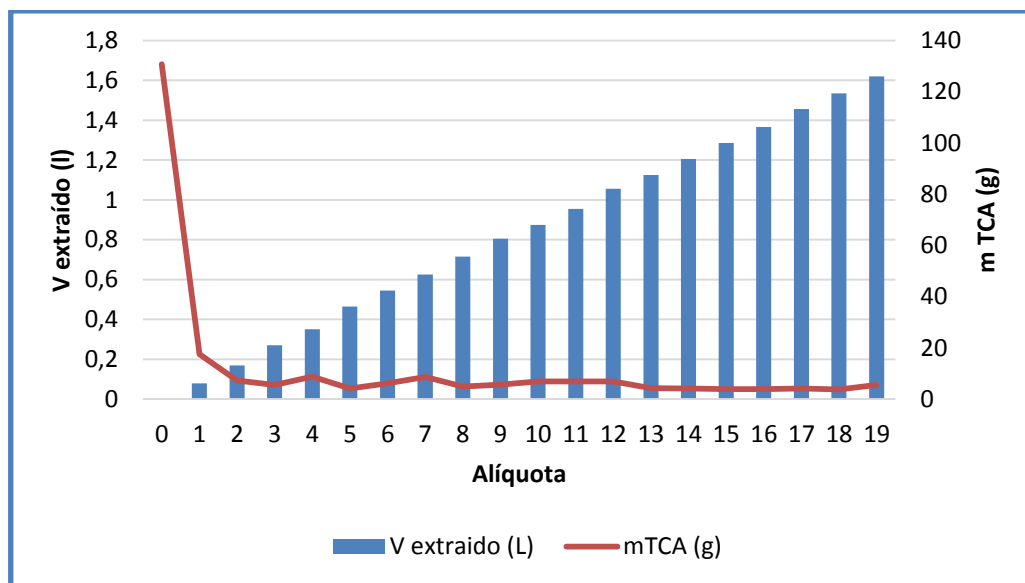
**Tabela 5- Dados do ensaio 3 de destilação *flash* de solução aquosa de TCA.**

Alíquota	V <sub>final</sub> na proveta (cm <sup>3</sup> )	C <sub>TCA</sub> amostra extraída (ppt)	m <sub>TCA</sub> (mg x 10 <sup>9</sup> )	% de TCA removida da solução inicial	Q <sub>recebido</sub> (kJ)	Q <sub>cedido</sub> (kJ)	% Erro
1	1400	0,3	0,42	0,4%	440,5	356,8	19%
2	1700	1,1	1,79	1,6%	436,4	451,1	3%
3	1740	0,9	1,57	1,4%	525,7	432,5	18%
4	1800	2,1	3,69	3,2%	653,5	451,2	31%
5	1800	1,1	1,98	1,7%	654,7	444,9	32%
6	1760	2,5	4,40	3,9%	569,5	432,5	0,24
7	1800	3,5	6,21	5,4%	657,1	432,5	34%
8	1800	2,4	4,23	3,7%	654,7	444,9	32%
9	1760	2,8	4,93	4,3%	569,5	432,5	24%
10	1740	3,7	6,44	5,6%	531,5	402,7	24%
11	1860	3,2	5,86	5,1%	795,8	408,0	49%
12	1760	4,0	6,95	6,1%	575,8	408,8	29%
13	1760	4,0	7,04	6,2%	576,9	396,4	31%

Com o aumento do volume de água destilada inicial na proveta para 1,5L verifica-se que à pressão de 1,3 bar o volume de solução vaporizado é maior, no entanto as perdas associadas são também elas bastante mais elevadas.

#### **d) Ensaio 4**

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos a diferentes pressões realizou-se um último ensaio. Neste a despressurização era realizada a uma pressão de 1,1 bar e a proveta de recolha tinha um volume inicial de água destilada à temperatura ambiente de 800 ml. Foram realizados 19 ensaios e o gráfico que se segue é uma síntese dos resultados obtidos.



**Figura 13-** Massa de TCA na solução original e volume de vapor extraído e massa de TCA volatilizado para cada amostra, relativamente ao ensaio 4.

Também neste ensaio o valor de TCA libertado para a proveta mostra-se independente do volume extraído da panela. De facto, ao contrário do que aconteceu no Ensaio 3, a libertação de TCA tem um pico logo na primeira amostra, ou seja, nos primeiros 80 ml extraídos da panela. A partir desta fase, o TCA é libertado de forma progressiva mas não decrescente.

**Tabela 6- Dados do ensaio 4 de destilação *flash* de solução aquosa de TCA.**

Alíquota	V <sub>final</sub> na proveta (cm <sup>3</sup> )	C <sub>TCA</sub> amostra extraída (ppt)	m <sub>TCA</sub> (mg x 10 <sup>9</sup> )	% de TCA removida da solução inicial	Q <sub>recebido</sub> (kJ)	Q <sub>cedido</sub> (kJ)	% Erro
1	1580	11,1	17,54	6,7%	190,3	152,6	20%
2	890	8,2	7,25	2,8%	207,8	137,5	34%
3	900	6,2	5,58	2,1%	227,6	159,7	30%
4	880	10,1	8,84	3,4%	184,0	139,1	24%
5	915	4,6	4,16	1,6%	256,3	196,2	23%
6	880	7,1	6,20	2,4%	184,0	135,7	26%
7	880	9,9	8,67	3,3%	184,0	139,1	24%
8	890	5,5	4,90	1,9%	205,6	152,3	26%
9	890	6,4	5,65	2,2%	206,7	142,4	31%
10	870	8,0	6,96	2,7%	161,3	134,1	17%
11	880	7,9	6,91	2,6%	184,4	135,8	26%
12	900	7,7	6,93	2,7%	230,9	129,2	44%
13	870	5,0	4,31	1,6%	161,6	132,4	18%
14	880	4,8	4,18	1,6%	183,7	142,6	22%
15	880	4,5	3,96	1,5%	183,7	139,3	24%
16	880	4,4	3,87	1,5%	183,4	145,9	20%
17	890	4,8	4,23	1,6%	205,9	149,2	28%
18	880	4,4	3,83	1,5%	183,4	145,9	20%
19	885	6,2	5,49	2,1%	195,9	135,8	31%

No que diz respeito ao balanço entálpico realizado, observam-se valores de percentagem de erro semelhantes aos outros ensaios efetuados.

De modo a compreender de forma mais clara o processo realizado, elaborou-se uma tabela resumo dos quatro ensaios. Nela constam os valores do volume de solução contaminada com TCA colocada inicialmente na panela de pressão, a pressão à qual se realizou cada ensaio, a massa de TCA na solução inicial, o volume do resíduo, ou seja o volume de solução na panela no final de cada ensaio, a massa e concentração de TCA no resíduo e a percentagem deste composto eliminado pelo processo de destilação *flash*.

**Tabela 7- Tabela resumo dos quatro ensaios elaborados.**

	$V_{\text{solução inicial na panela}}(\text{cm}^3)$	$P_{\text{flash}}(\text{bar})$	$m_{\text{TCA solução inicial}}(\text{g} \times 10^3)$	$V_{\text{resíduo removido}}(\text{cm}^3)$	$C_{\text{TCA resíduo}}(\text{ppt})$	$m_{\text{TCA resíduo}}(\text{g} \times 10^3)$	%TCA <sub>removido</sub>
Ensaio 1	5000	1,2	52,25	3900	0,3	1,17	97,8%
Ensaio 2	5000	1,2	41,50	3975	0,2	0,795	98.1%
Ensaio 3	10000	1,3	114,00	5760	0,15	0,864	99.2%
Ensaio 4	5000	1,1	130,75	3100	2,3	7,13	94,5%

A partir da análise da tabela é de reter que a concentração de TCA apenas é superior ao limite de deteção em vinhos no ensaio 4. Este facto pode ser explicado pela diminuição da pressão a que se efetuou a desvolatilização, que foi apenas de 1,1 bar, tendo também a menor fração de TCA removido, que ainda assim foi de 94,5%.

### 3.4. Conclusão

Neste estudo foi essencial a abordagem de aspectos que distingam os dois processos de destilação estudados. A destilação simples e a destilação *flash* em panela de pressão, na remoção do 2,4,6-tricloroanisol de amostras de água destilada, solução etílica e água de cozedura de cortiça contaminadas. A partir deste estudo à escala piloto pretendeu-se ajudar a entender a remoção deste composto à escala industrial para melhorar a qualidade das rolhas produzidas e por consequência a qualidade dos vinhos engarrafados. A propriedade considerada neste estudo foi a volatilidade cuja informação encontrada na bibliografia é incompleta.

A forma de libertação do TCA em cada uma das destilações efectuadas tornou-se a primeira abordagem considerada. Na destilação simples verifica-se que cerca de 50 % do TCA é extraída da solução contaminada logo nos primeiros 60 minutos de destilação notando-se ainda que o TCA é extraído de forma decrescente e contínua até se obter, na solução final (resíduo de destilação) uma concentração final de cerca de 0,3 ng/L valor este bastante inferior ao limite de deteção de TCA quer em vinhos quer em água, 2 ng/L e

30pg/l respectivamente. No entanto, a desvantagem deste método é que esta concentração só é obtida após cerca de 6 horas de destilação.

Já na destilação *flash* o TCA é removido mais rapidamente da solução contaminada. Da análise das amostras de resíduo pode concluir-se que a concentração de TCA na amostra final é muito pequena e conseguem-se obter valores de concentração de TCA na solução final de resíduo inferior ao limite de detecção de TCA em vinhos (2 ng/L).

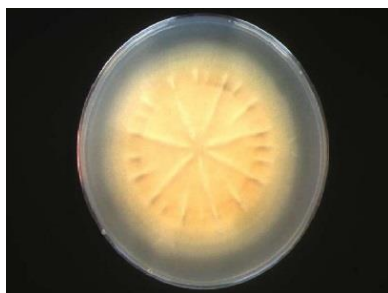
Ao serem analisados os valores de TCA perdido concluiu-se que tanto num processo como no outro se libertaram para a atmosfera percentagens elevadas de TCA, facto este que se explica por fugas de vapor que foram notórias nos dois processos.

No caso específico da destilação *flash*, como a despressurização foi efectuada a diferentes pressões, fez-se a análise entálpica ao sistema. O cálculo do balanço entálpico foi essencial para verificar as diferenças entre o cedido pelo vapor e o calor recebido na proveta, encontrando deste modo as perdas de calor associadas ao método que se mostraram sempre inferiores a 50%.

De um modo geral pode concluir-se que ambos os processos de destilação se mostraram eficazes para a remoção deste composto em soluções contaminadas.

#### 4. Avaliação da influência do tipo de fungo existente no processo de formação do 2,4,6-tricloroanisol em cortiça contaminada com 2,4,6-triclorofenol

Os fungos filamentosos mais encontrados na cortiça são o *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium glabrum*, o *Aspergillus* e o *Trichoderma*, cujas imagens se apresentam de seguida:



Colônia de *Penicillium chrysogenum*



Colônia de *Penicillium glabrum*



Cultura de várias espécies de *Aspergillus*



Cultura de *Trichoderma*

**Figura 14-** Colônias dos fungos mais frequentes em pranchas de cortiça responsáveis pela contaminação com TCA (Liverpool John Moores University).

Como se pode observar na figura anterior estes fungos apresentam diferentes cores e morfologias diferentes sendo frequentemente identificados a olho nu em pranchas de cortiça. O objetivo deste estudo passa pela caracterização dos fungos presentes nas pranchas de cortiça e avaliação do seu potencial de produção de TCA. Deste modo, na



indústria corticeira, o operário poderá mais facilmente identificar as pranchas contaminadas com fungos observáveis a olho nu que potencialmente se encontram mais associados a problemas de incidência de TCA, o que permitiria a sua segregação e/ou tratamento, evitando-se assim a contaminação cruzada de outras pranchas e a produção de rolhas com desvios organolépticos causados pelo TCA. Esta vantagem permite à indústria uma produção mais rápida e eficaz bem como uma melhoria na qualidade.

## **4.1. Procedimento experimental**

### **Preparação das amostras**

A preparação das amostras foi realizada de forma diferente tendo em conta as pranchas de cortiça disponíveis bem como os resultados obtidos. Neste contexto utilizaram-se pranchas sem qualquer colónia de fungos visíveis a olho nu, pranchas de cortiça já com a presença de fungos e cilindros de cortiça retirados de pranchas contaminadas com colónias de fungos bem definidas.

As pranchas de cortiça inicialmente estudadas não continham qualquer fungo visível a olho nu. Deste modo, foi necessário provocar o seu crescimento colocando as placas num ambiente de temperatura e humidade propício ao crescimento fúngico. Nesta experiência, cada prancha de cortiça foi dividida em vários fragmentos (dois ou três dependendo do tamanho da mesma) que foram colocados dentro de sacos de plástico contendo cerca de 100 ml de água destilada no fundo de cada saco assegurando que a prancha não ficava em contacto directo com a água. De modo a que a temperatura ideal para crescimento fúngico fosse garantida, as amostras foram colocadas dentro de uma incubadora a 37 °C onde permaneceram por aproximadamente um mês (Figura 17).



**Figura 15- Modo de acondicionamento das pranchas de cortiça na incubadora.**

Terminado o período de incubação, as placas foram retiradas da estufa tendo-se seleccionado as que possuíam bolores.

Essas pranchas passaram para uma fase de contaminação com uma solução de TCP de 1 g/L, enquanto as pranchas sem bolores permaneceram na incubadora até ser passível a visualização a olho nu de fungos com morfologias e cores diferentes o que não veio a acontecer.

Uma vez que a contaminação com solução de TCP por imersão não conduziu aos resultados esperados, isto é, à formação de TCA, alterou-se o procedimento de contaminação deixando-se de mergulhar as pranchas na solução contaminante, e passando-se a colocar 100 mL da solução nos sacos de plástico onde se prenderam as pranchas em análise, sem que houvesse contacto directo entre as pranchas e a solução.

Importa ainda referir que o tempo em estufa foi prolongado para 4 semanas para aumentar a possibilidade de formação de TCA.

Após a análise dos resultados obtidos com a aplicação da metodologia explicada anteriormente, concluiu-se que poderia estar a existir contaminação cruzada, tendo-se, por isso, alterando o método de contaminação.

Como as pranchas se encontravam em sacos de plástico, não se conseguia o fecho total dos mesmos presumindo-se que o TCP poderia estar a transferir-se para o meio envolvente contaminando, indirectamente, todas as outras pranchas.

Assim o terceiro método de contaminação com TCP foi realizado em frascos de maceração que continham no seu interior um copo de vidro com 100 ml de solução de

TCP (1 g/L). Foi colocada uma rede em cima do copo para que a amostra de cortiça não ficasse em contacto directo com a solução (Figura 18).

Os frascos foram fechados e envolvidos com parafilme para que não existissem fugas do agente contaminante. O tempo em que a cortiça ficou exposta a uma atmosfera contaminada com TCP foi mantido em quatro semanas.

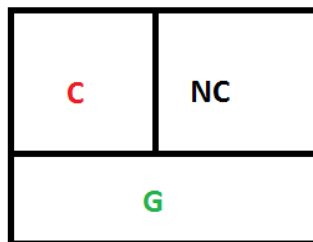
Um último conjunto de experiências foi realizado retirando cilindros de cortiça de pranchas recebidas da indústria com evidência de contaminação de fungos com diversas cores e aspecto. Assim retiraram-se pequenos cilindros com 24mm de diâmetro, transversalmente à prancha de cortiça nas zonas de incidência de fungos verdes, cinzentos, salmão e brancos.

Posteriormente, estes cilindros foram colocados em contacto com o precursor do TCA, uma solução de 1 g/L de TCP segundo a metodologia descrita anteriormente e exemplificada na figura 18.



**Figura 16- Contaminação de uma rolha de cortiça com TCP.**

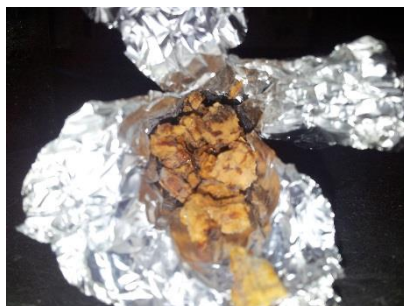
Uma vez contaminadas, cada porção de prancha com bolor foi dividida em três partes com áreas aproximadamente iguais (Figura 19).



**Figura 17-** Modo de divisão da prancha de cortiça em que C é o segmento que foi contaminado, NC é o ensaio em branco e G é a fracção que foi granulada.

O primeiro método de contaminação consistiu em mergulhar a prancha de cortiça numa solução de 100 ppm de 2,4,6- TCP. Posteriormente colocou-se esta amostra no saco de plástico com 100 ml daquela solução sem contacto directo com a prancha (amostra C), fez-se ainda para cada prancha uma amostra de controlo que não foi contaminada e foi colocada no saco de plástico com 100 ml de água destilada.

Uma terça parte da prancha de cortiça foi reduzida a granulados que posteriormente foi contaminada com a mesma solução de TCP.



**Figura 18-** Granulado de prancha de cortiça no interior de papel de alumínio.

As placas ficaram na estufa a 37°C durante três semanas para verificar se os fungos existentes na cortiça desenvolviam 2,4,6-TCA por biometilação do 2,4,6-TCP.

Terminado o tempo definido para o período de reação, as pranchas e os granulados foram colocados em frascos de maceração de 1L com solução etílica a 12% de modo a que ocorresse a extração do TCA das pranchas em estudo (Figura 21). O tempo de maceração foi de vinte e quatro horas e, de seguida as amostras foram enviadas para os laboratórios da MASilva Cortiças SA. para análise.



Figura 19- Maceração das pranchas de cortiça em estudo.

## 4.2. Material e métodos

### Reagentes:

- TCA:  
2,4,6-trichloroanisol  
Grau de pureza: 99%  
Fórmula química:  $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_3$   
Laboratório: Aldrich

- Etanol  
Grau de pureza: 99.99%  
Fórmula química:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

### Equipamento

- Balança analítica  
Mettler Toledo AG204  
d=0,1 mg

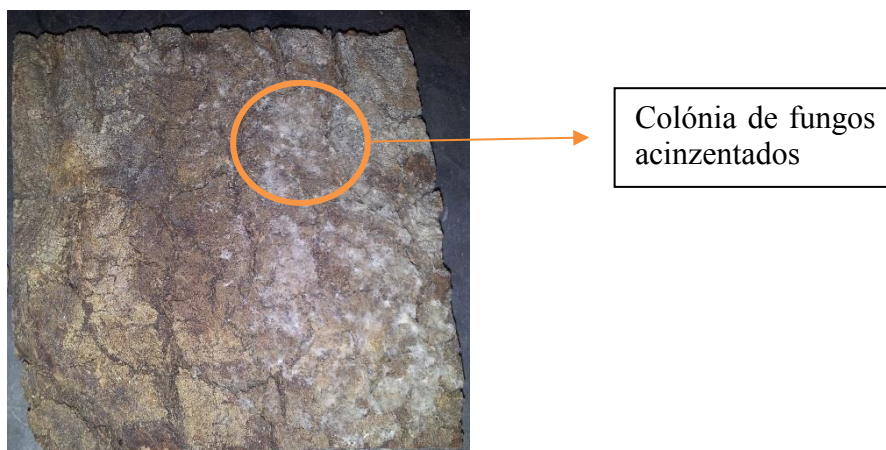
-Cromatógrafo SPME/GC  
Thermo Trace

## 4.3. Resultados e discussão

Nesta secção serão apresentados os resultados no presente estudo, diferenciados de acordo com as diferentes experiências realizadas.

As primeiras pranchas de cortiça analisadas foram as seguintes: P2-B-C, P2-B-NC, P3-A-C, P3-A-NC, P3-B-C, P3-B-NC, P4-B-C, P4-B-NC, P10-C, P10-NC. Verificou-se que nenhuma destas pranchas continha TCA.

Pode concluir-se que o método utilizado não é eficaz no processo de formação de TCA em placas de cortiça com bolores. Um exemplo disso é a placa apresentada na figura 20 que continha fungos visíveis a olho nu em que o contacto com a solução de TCP não apresentou contaminação por TCA.



**Figura 20- Placa P10.**











Da análise do primeiro grupo de experiências em que as pranchas foram mergulhadas numa solução de TCP e colocadas na estufa a 37 °C por duas semanas, não foi detectada qualquer presença de TCA.












Uma possível explicação para que não tenha ocorrido formação de TCA em nenhuma das pranchas poderá residir no facto de no processo de contaminação por imersão das pranchas, o contacto directo com a solução de TCP poderá ter levado à morte de fungos capazes de converter TCP em TCA impedindo a formação do analito em estudo. As placas a contaminar foram completamente mergulhadas na solução com 1 g/l de TCP o que fez com que os fungos entrassem em contacto directo com o agente contaminante. Desta forma, pode ter ocorrido a aniquilação dos microrganismos por este componente com elevada toxicidade.

Assim, conforme se explicou anteriormente, alterou-se o processo de contaminação, passando-se a colocar a solução contaminante no saco de plástico sem contacto directo com a cortiça. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela seguinte.





**Tabela 8- Resultados obtidos a partir da aplicação do Método 2.**

Prancha	Cortiça Contaminada com TCP	Cortiça não Contaminada	Comentários
P1	 P1-A-C 0,42 µg/L	 P1-A-NC 0,59 µg/L	Embora sejam visíveis colónias de fungos de cor branca e acinzentada, as amostras não contaminadas têm concentrações mais elevadas que as contaminada.
	 P1-B-C µg/L 0,61	 P1-B-NC 0,73 µg/L	
	 P1-C-C1 µg/L 1,51	 P1-C-NC µg/L 0,49	O valor da concentração de TCA na prancha contaminada é superior mas ainda assim a prancha não contaminada tem um valor superior ao expectável.
P2	 P2-A-C µg/L 1,23	 P2-A-NC µg/L 1,95	Não são visíveis fungos a olho nú e verificam-se concentrações de TCA em ambas as pranchas.
P4	 P4-C-C 5,51 µg/L	 P4-C-NC 1,49 µg/L	É notória a presença de fungos brancos e cinzentos e a prancha contaminada apresenta valores superiores aos da não contaminada. O granulado apresenta um valor bastante superior ao das pranchas o que seria de esperar.
	P4-C-G 57,11 µg/L		

	P4-B-G 11,28 µg/L			Fungos visíveis a olho nu mas concentrações de TCA não conclusivas.
P5	P5-A-C 0,96 µg/L	P5-A-NC 0,95 µg/L		
	P5-B-C 2,45 µg/L	P5-B-NC 1,72 µg/L		
	P5-C-C 0,80 µg/L	P5-C-NC 0,59 µg/L		
P6	 P6-A-C 1,41 µg/L	 P6-A-NC 1,38 µg/L		Ausência de fungos visíveis a olho nu e concentração de TCA cujos valores são inconclusivos.
	 P6-B-C 2,86 µg/L	 P6-B-NC 1,88 µg/L		
	 P6-C-C 1,75 µg/L	 P6-C-NC 4,25 µg/L		
P7		 P7-NC 0,88 µg/L		Prancha não contaminada com presença de TCA.
P8	 P8-C 1,56 µg/L	 P8-NC 2,17 µg/L		Não se encontram fungos visíveis a olho nu e os valores de concentração de TCA nas pranchas contaminadas é inferior ao das não contaminadas.
P9	 P9-C 0,67 µg/L	 P9-NC 0,90 µg/L		



P11	 P11-C 4,23 µg/L	 P11-NC 1,29 µg/L	Verificam-se a presença de fungos esbranquiçados e a concentração de TCA é superior na prancha contaminada.
-----	--	--	---

Após a análise detalhada da Tabela 9, pode concluir-se que o de contaminação sem contacto directo entre as pranchas e a solução contaminada é de facto mais viável do que o método de contaminação por mergulho tendo em conta o objetivo da experiência laboratorial. Todavia, também o método aqui utilizado levanta dúvidas uma vez que todas as placas que não foram contaminadas apresentam valores elevados de TCA. Para além disso, também existem porções de cortiça da mesma prancha cujas concentrações de TCA são superiores às correspondentes porções contaminadas.

Fazendo a análise dos resultados poderia supor-se que as pranchas de cortiça já estariam contaminadas com TCA antes do início do trabalho laboratorial. Esta contaminação pode ter ocorrido durante o processamento, transporte ou armazenamento da cortiça. No entanto, trata-se de uma hipótese bastante remota uma vez que todas as porções não contaminadas apresentaram concentrações de TCA bastante elevadas.

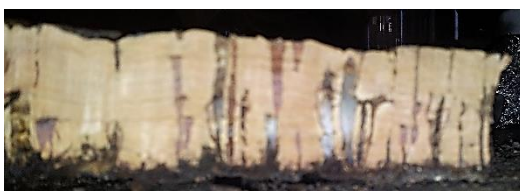
Note-se que a contaminação foi efetuada em sacos de plástico que não se encontravam completamente fechados, o que pode ter levado a que o TCP volatilizasse para o meio envolvente e seguidamente para as outras placas presentes na estufa, existindo por isso contaminação cruzada.

Tomando como exemplo a placa P4-C (Figura 23) pode verificar-se que a porção contaminada tem uma concentração mais elevada de TCA (5,51 µg/l), no entanto a porção que não foi contaminada P4-C-NC, também apresenta um valor relativamente alto (1,49 µg/l). Quanto à porção granulada, a única comparação que se pode fazer com as outras porções é nesta prancha e observaram-se valores bastante elevados.



**Figura 21- Placa P4-C.**

Outras comparações não são possíveis pois as outras porções foram sujeitas ao método de contaminação por mergulho que não revelou quaisquer resultados. De uma forma geral, nota-se que as amostras de pranchas que foram granuladas tem concentrações mais elevadas que as outras porções não granuladas. Tal facto pode ser explicado pelo aumento da área de contacto entre o agente contaminante e os grânulos de cortiça. Por outro lado, com a granulometria diminuída podem expor-se fungos que não se encontrem nas superfícies das pranchas. A Figura 22 mostra um fungo de cor acinzentada presente no interior da prancha.







**Figura 22- Prancha com fungos no seu interior.**

Na Tabela 9 encontram-se os resultados conseguidos da aplicação de contaminação de pranchas em frascos de vidro vedados com parafilme que mostrou ser o método mais adequado. Pode observar-se que de facto, estava a acontecer contaminação cruzada uma vez que, a partir do momento em que a contaminação foi feita em frascos de vidro, fechados e lacrados com películas de parafilme a diferença de concentração de TCA obtido em porções de pranchas contaminadas e não contaminadas é significativa.




Para além disso, a prancha P12 tinha toda a sua superfície coberta por fungos esverdeados que demonstram assim ser os mais eficientes na conversão de TCP a TCA e portanto os mais prejudiciais para a indústria corticeira.

**Tabela 9- Resultados obtidos a partir da aplicação do Método 2.**

Prancha	Cortiça Contaminada com TCP	Cortiça não Contaminada	Comentários
P12	 P12-A-C 11,65 µg/L	 P12-A-NC 0,02 µg/L	Em todas as secções da prancha 12 se verificam bolores de cor esverdeada. A concentração de TCA é notoriamente maior nas pranchas contaminadas tal como era de esperar.
	P12-B-C 1,00 µg/L	P12-B-NC 0,25 µg/L	
	 P12-C-C 11,58 µg/L	 P12-C-NC 0,04 µg/L	
	P12-D-C 3,17 µg/L	P12-D-NC 0,07 µg/L	

Finalmente fez-se a análise aos resultados obtidos a partir do método de contaminação de rolhas de cortiça com colónias fúngicas bem definidas. Os resultados obtidos encontram-se na tabela seguinte.

**Tabela 10- Valores de concentração de TCA em rolhas de cortiça contaminadas com solução de TCP.**

Amostra de cortiça	Figura	C <sub>TCA</sub> (µg/L)
P13-R02_verde		0,051
P14-R01_Branco		0,018
P14-R02_Colonias Verdes Bem Definidas		0,024

Da análise da tabela 10 pode verificar-se que as rolhas que apresentavam colónias de bolores verdes apresentaram valores de concentração de TCA mais elevadas do que as colónias brancas. Este facto corrobora os dados encontrados na bibliografia e confirma que os fungos de cor verde são os que mais facilmente convertem TCP em TCA por biometilação.

#### 4.4. Conclusão

A indústria corticeira encontra-se em constante preocupação com os desvios organolépticos presentes na sua produção mais abundante, as rolhas de cortiça. De entre os vários compostos responsáveis por estes desvios destaca-se neste estudo o TCA, não só por ter um limite de detecção baixo, mas também por ser sempre associado ao problema do “gosto a rolha” que ocorre nos vinhos. O TCA é formado por uma reacção de biometilação realizada por algumas espécies de fungos filamentosos capazes de converter um composto com elevada toxicidade, o TCP em TCA, que é inofensivo para a saúde humana. Assim, o

objectivo deste estudo visa averiguar o potencial de formação de TCA de diferentes tipos de bolores de cortiça quando em contacto com o precursor, TCP.

No primeiro conjunto de experiências laboratoriais onde se fez a contaminação de pranchas que continham colónias de fungos por imersão numa solução de TCP, a que se seguiu a incubação dentro de um saco de plástico com 100 ml de solução de contaminante. Para cada prancha contaminada elaborou-se um ensaio no qual não existia contaminação e a solução de TCP era substituída por água destilada. Após o período de maceração verificou-se que nenhuma das pranchas associadas a este método tinha presença de TCA o que indicia a possibilidade da imersão da cortiça na solução de TCP ter provocado a morte dos microrganismos com capacidade de transformar TCP em TCA presentes na cortiça.

Retirada esta conclusão alterou-se o método de contaminação não colocando as pranchas em contacto directo com a solução de contaminante e colocando apenas 100 ml da solução no saco de plástico. Os resultados obtidos também não foram os esperados uma vez que tanto pranchas contaminadas como não contaminadas continham presença de TCA. Na maioria dos casos as pranchas contaminadas tinham valores de concentração de TCA inferiores às não contaminadas. Assim sendo, pode concluir-se que possivelmente deu-se a contaminação cruzada das pranchas na incubadora devido à deficiente vedação dos sacos de plástico.

A contaminação mostrou ter um papel fundamental no sucesso dos resultados obtidos e por isso contaminaram-se posteriormente as pranchas de cortiça em frascos de vidro contendo um copo com solução de TCP. Os frascos foram devidamente fechados e isolados com película de parafilme. Após o período de maceração concluiu-se que em todas as pranchas o valor da concentração de TCA em pranchas contaminadas é muito superior ao de pranchas não contaminadas. Foi ainda possível verificar que os bolores de cor verde são os mais favoráveis à produção de TCA.

Fez-se ainda a contaminação de rolhas de cortiça cujos fungos se encontravam em colónias bem localizadas. Concluiu-se mais uma vez que os bolores de cor verde produzem mais TCA do que os acinzentados, salmão ou brancos e, por isso, merecem especial atenção nas indústrias corticeiras para o aprimoramento da qualidade do seu produto nobre, a rolha de cortiça.

## **5. Estágio curricular na empresa do sector corticeiro: M. A. Silva Portugal**

### **5.1. Descrição do local de estágio**

O grupo MASILVA Portugal foi fundado em 1972 pelo seu actual presidente executivo, Manuel Alves da Silva. Desta data em diante o grupo teve um crescimento exponencial sendo que se expandiu um pouco por todo o mundo contando agora com empresas em França, Espanha, Chile, Brasil, Austrália e Estados Unidos da América.

A sua sede encontra-se em Portugal, mais especificamente em Mozelos, concelho de Santa Maria da Feira. Em Portugal a MASilva conta com três unidades fabris, a MASilva 3, localizada no sul do país é a empresa onde se realiza a estabilização da cortiça e a cozedura das pranchas de cortiça pelo método SRCC e a. Depois desta fase, a cortiça preparada rumo à zona norte onde se encontram duas unidades de transformação de cortiça. Na MASilva realiza-se o processo de transformação de cortiça bem como as fases de lavagem, a selecção, marcação, tratamento, embalagem e expedição das rolhas naturais. Na MASilva 2 a produção é focada no fabrico de rolhas técnicas como a rolhas aglomeradas e 1+1, rolhas para espumantes e micro aglomerados.

No ano 2013 a MASilva teve um crescimento em termos de vendas de 11%.

O estágio curricular realizado teve lugar no laboratório da MASilva e teve a duração de um ano. Iniciou em Janeiro de 2013 e terminou um ano depois. O objectivo deste estágio foi não só a integração na produção de uma unidade fabril e a participação no controlo de qualidade do produto em laboratório nas diversas fases do seu processo, mas também a realização das análises por GC/MS de todas as amostras obtidas nas experiências realizadas no ISEC e descritas nos capítulos anteriores.

### **5.2. O processo produtivo da MASilva**

Após o descortiçamento, as pranchas de cortiça são empilhadas na floresta e em estaleiros as instalações da fábrica de Alter do Chão, a MASilva 3. A cortiça fica exposta ao ar livre onde se dá a maturação da matéria-prima e a estabilização das pranchas

de cortiça. De seguida, dá-se início a um conjunto de operações que transformam a matéria-prima no produto final, as rolhas.

A primeira etapa deste processo é a cozedura da cortiça onde as pranchas são mergulhadas numa caldeira de água limpa a ferver durante cerca de uma hora. Antes da cozedura, as células da cortiça estão comprimidas de forma irregular no entanto durante este processo o gás contido dentro das células expande, a cortiça torna-se mais regular e o seu volume aumenta em cerca de vinte por cento. No final desta etapa espera-se que a cortiça esteja limpa, isenta de substâncias hidrossolúveis com reduzida densidade devido ao aumento da sua espessura e ainda uma maior elasticidade. Como nem sempre estas características são asseguradas as indústrias tendem a procurar e desenvolver novos métodos complementares ou até novos equipamentos (como é o caso do SRCC) para que a desinfecção seja superior.

Com o objectivo de se obter a consistência necessária para a sua transformação segue-se a estabilização das pranchas de cortiça. Este procedimento estende-se por duas a três semanas e permite o repouso das mesmas. A estabilização permite ainda que a cortiça atinja o teor de humidade ideal para o seu processamento que é cerca de 14%.

Após este período os bordos das pranchas são preparados e as arestas aparadas manualmente antes de se proceder a uma avaliação inicial onde as pranchas são separadas por classes de qualidade com base em parâmetros como a espessura, porosidade e aspecto. Já no Norte, na fábrica de Mozelos da MASilva, as pranchas são então cortadas em tiras com uma largura ligeiramente superior ao comprimento da rolha a fabricar numa operação manual ou mecânica à qual se dá o nome de rabaneação. A espessura da rabanada vai ainda condicionar o diâmetro das rolhas.





**Figura 23-Precesso de rabaneação das pranchas de cortiça.**

Segue-se uma operação designada por brocagem que tem como objectivo dar à rolha o aspecto cilíndrico que a caracteriza. A brocagem designa o processo manual ou semi-automático que consiste em perfurar as tiras de cortiça com uma broca obtendo-se uma rolha em conformidade com os limites dimensionais planeados. Os desperdícios gerados desta operação são reaproveitados para granulado de cortiça que poderá ser utilizado para a fabricação de rolhas técnicas ou ainda para fabricar produtos de cortiça aglomerada que são comumente usados no isolamento e construção civil.



**Figura 24- Brocagem de pranchas de cortiça.**

A rectificação é a operação que se segue e passa pela regularização da superfície da rolha para que fique lisa e ainda serve para a obtenção de rolhas de cortiça com as dimensões finais previamente especificadas. Nesta fase a indústria conta com equipamentos denominados por ponçadeiras e topojadeiras, a primeira programada para a rectificação da lateral da rolha e a segunda para rectificação dos topos.





**Figura 25-Zona de rectificação de medidas na MASilva.**

Após a rectificação as rolhas passam por um processo designado de escolha. Esta operação, na maioria das indústrias é realizada manualmente e é destinada à separação das rolhas acabadas em classes diferenciadas através de uma selecção óptica da superfície das rolhas através da perícia do olho humano. A escolha é realizada por profissionais experientes capazes de definir diferentes qualidades para as rolhas e é ainda nesta fase que são eliminadas as que possuam defeitos visuais como por exemplo, rolha cobrilhada, com mancha amarela ou com verdura. Na classificação generalizada é frequente encontrar as categorias definidas com os seguintes nomes, que se encontram descritos de forma decrescente de qualidade segundo critérios visuais: Flor, Extra, Superior, 1°, 2°, 3°, 4° e 5°.



**Figura 26-Zona de escolha de rolhas na MASilva.**

As rolhas são então lavadas utilizando geralmente água oxigenada ou ácido paracético, para limpar e desinfetar as rolhas. Depois desta etapa o teor de humidade é estabilizado reduzindo assim a contaminação microbiológica e obtendo uma rolha com os parâmetros essenciais para uma optimização da sua performance como vedante.



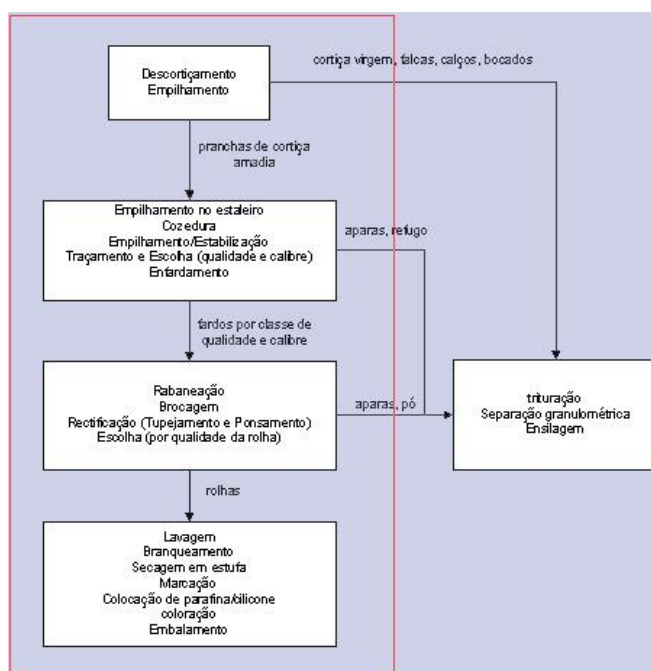
**Figura 27-Zona de lavação na empresa MASilva.**

Para que se consiga um melhor aspecto visual e uma melhor performance das rolhas de classes inferiores (3°, 4° e 5°) as rolhas passam por um processo de colmatagem. Este, consiste em encher os poros na superfície das rolhas (lenticelas) com uma mistura de pó de cortiça resultante da fase de rectificação das rolhas naturais. Para a fixação do pó nos poros é utilizada uma cola à base de resina natural e de borracha natural embora actualmente já se utilize uma cola à base de água.



**Figura 28-Aspecto final de rolhas colmatadas.**

Ao processo seguinte dá-se o nome de marcação e este é realizado conforme as indicações do cliente para o tipo de marca a aplicar. Como modo de impressão existe a impressão a tinta de qualidade alimentar ou a marcação a fogo. Esta última é utilizada para alguns clientes no que diz respeito a rolhas naturais ou técnicas, no entanto, as rolhas de champanhe são todas marcadas a fogo. Depois da marcação, a superfície das rolhas sofre um tratamento com parafina e/ou silicone para facilitar a sua introdução na garrafa e posterior extracção pelo consumidor final.



**Figura 29- Fluxograma do processo de produção de rolhas de cortiça.**

Finalizado o processo de produção, as rolhas são embaladas em sacos de plástico, que são enchidos com anidrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ). Este gás é utilizado na indústria alimentar e tem como função impedir o desenvolvimento de microrganismos.



**Figura 30- Rolhas embaladas em  $\text{SO}_2$ .**

A rolha está então pronta a ser transportada para o engarrafador de vinhos ou de bebidas espirituosas.

### **5.3. Actividades desenvolvidas nos Laboratórios da MASilva Portugal**

Depois de explicito o processo de produção de rolhas de cortiça, importa referir as actividades desenvolvidas nos laboratórios da MASilva Portugal no âmbito do estágio. Estas actividades passaram por garantir a qualidade do produto em todas as etapas da sua produção.

O trabalho desenvolvido na empresa não se focou apenas na análise da qualidade em laboratório mas também na rectificação de medidas fora do mesmo. Assim sendo, uma das tarefas desenvolvidas diariamente foi o registo das medidas na zona de rabaneação, brocagem, toposagem e ponçagem tendo em conta as dimensões das rolhas produzidas no lote. Nesta fase a medição era realizada com um paquímetro a uma amostragem de dez rolhas por máquina em funcionamento.

No laboratório é então definido um plano de rotina e as regras para a colheita e análise da amostra. A MASilva Portugal é uma empresa que tem produção própria de rolhas de cortiça mas também adquire rolhas a terceiros tendo a necessidade de garantir a correcta amostragem.

Depois de definidos estes pontos o acompanhamento das actividades laboratoriais pode definir-se em duas fases: a análise química e física ao produto.

#### **5.3.1. Realização de ensaios físicos**

No laboratório as rolhas começam a ser testadas num equipamento denominado MedCork (Figura 33), que gera um relatório a partir de um programa denominado “EGITRON ControLab” onde são inseridas as informações necessárias à análise. A abertura de um relatório está representada no Anexo A.

As informações necessárias para a criação de um relatório são:

- a) Número de relatório (não existem dois relatórios com o mesmo número);
- b) Classificação (inspecção final, processo, compra...);
- c) Produto (colmatado, natural, 1+1, champanhe...);
- d) Cliente;
- e) Classe visual (Flôr , Extra, Superior, 1º, 2º...);
- f) Data de abertura do relatório;

- g) Lavação (MSN40, MSN40i, MSB40, MS40...);
- h) Tipo de acabamento (normal ou chanfrado);
- i) Marcação (fogo ou tinta);
- j) Calibre (comprimento x diâmetro);
- k) Quantidade de rolhas do lote;
- l) Ordem de fabrico do lote;
- m) Data de inspecção e expedição do lote.

Os resultados vão sendo registados à medida que são efectuadas as medições no MedCork.

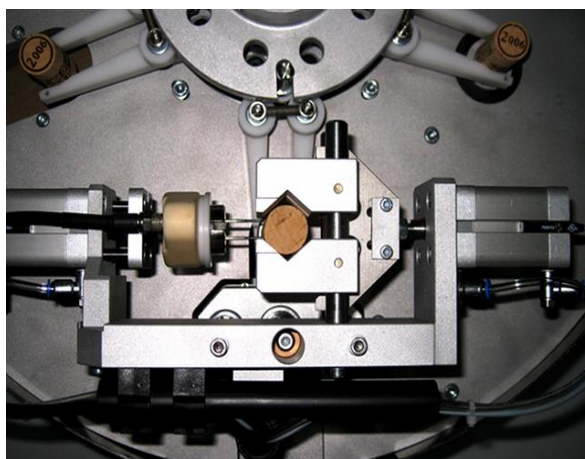
**Massa volúmica aparente ( $\text{kg/m}^3$ ), humidade e ensaio dimensional de rolhas cilíndricas**

Todos estes ensaios são realizados num equipamento chamado “MedCork”. Este é um sistema inteligente e integrado, totalmente automático que tem por objectivo a medição do comprimento, diâmetro, massa e humidade das rolhas, cumprindo com técnicas rigorosas e com as normas exigidas pelo Código Internacional de Práticas Rolheiras.

Este sistema automático encontra-se ligado a um computador transferindo todas as medições para o relatório previamente aberto. A quantidade de rolhas testadas depende da dimensão do lote.



Figura 31- Equipamento de análise de dimensões e humidade utilizado na MASilva.



**Figura 32- Medidor de humidade inserido no “MedCork”.**

Características técnicas do equipamento:

Equipamentos de medida:

- Comparadores 0,01 mm

- Balança 0,01 g

- Higrómetro 0,1% HR

Diâmetro das rolhas: 18 mm a 35 mm ( $\pm 1$  mm)

Comprimento das rolhas: 25 mm a 60 mm ( $\pm 1$  mm)

Interface de comunicação RS232 (USB com conversor)

Capacidade (1 comprimento + 2 diâmetros + 1 peso + 1 humidade): 160 rolhas por hora;

Existem igualmente equipamentos de medição manual como por exemplo o paquímetro para medição do comprimento e diâmetro das rolhas e o Higrómetro utilizado para medição da humidade das rolhas.



**Figura 33- Medidor de humidade manual Aqua-Boy.**

Todas estas dimensões são determinadas para assegurar que a especificação correta é mantida em consonância com o acordado com o cliente. Na tabela seguinte encontram-se as tolerâncias aceites na medição de rolhas.

**Tabela 11- Especificações de medidas para rolhas naturais e aglomeradas.**

	Rolhas naturais/colmatadas	Rolhas Aglomeradas
Diâmetro	$\pm 0,5$ mm	$\pm 0,3$ mm
Comprimento	$\pm 1$ mm	$\pm 0,5$ mm
Ovalidade	0,7 mm máx	-

O teor de humidade é um valor igualmente importante sendo que a especificação da humidade é de  $6 \pm 2\%$  para todas as rolhas. Com valores de humidades baixas a rolha perde propriedades mecânicas, caso o valor de humidade seja superior à especificação pode-se potenciar o crescimento microbológico.

### **Análise Visual de rolhas**

Sendo a cortiça um material de origem vegetal, aquando da fabricação das rolhas esta pode sofrer certas alterações ficando com defeitos ditos naturais. No entanto, estes podem ter um papel negativo nas propriedades mecânicas das rolhas nomeadamente na força de extracção e vedação dos vinhos pondo em causa a sua conservação. Torna-se portanto essencial confirmar que o lote em análise não contém defeitos críticos acima da tolerância admissível.

Cada gama de rolhas pode incluir várias categorias, e algumas categorias podem incluir várias classes visuais. Para determinar as classes visuais, usam-se parâmetros como a porosidade, fendas, presença de costa ou barriga da prancha de cortiça.

Os defeitos naturais são também notados visualmente e podem ser:

- Fendas longitudinais topo a topo´
- Caleiras
- Ano seco
- Verdura
- Bicho

O defeito de bicho comumente encontrado em rolhas de cortiça naturais deve-se à presença de um insecto. Os furos provocados podem ter cerca de 2 mm de diâmetro.

### **Análise sensorial**

Por definição, análise sensorial é uma análise das propriedades organolépticas de um produto através dos órgãos dos sentidos tendo por objectivo auxiliar o desenvolvimento, optimização e garantia da qualidade desse mesmo produto.

Na MASilva, o procedimento experimental para a determinação de desvios organolépticos passa pela colocação de uma rolha num frasco de vidro com 20 ml de uma solução simuladora de vinho (solução etanólica a 10%). Os frascos são devidamente fechados colocando uma película de papel de alumínio para evitar a contaminação cruzada de odores e TCA e tampados. Posteriormente são colocados na estufa a 65 °C durante uma hora. De seguida o líquido presente nos frascos é transferido para copos de vidro tapados com um vidro de relógio. Aguardam-se 10 minutos para o restabelecimento do *headspace*.

A prova é efectuada por três elementos do laboratório que, garantindo o espaço isento de odores e em silêncio aspiram a fase de vapor de cada copo individual e isoladamente voltando a tapar imediatamente como vidro de relógio. O provador cheira todos os copos em intervalos apropriados e idênticos para que o fluxo de aspiração seja o mais semelhante possível.

De seguida cada provador preenche uma ficha identificando o aroma de inexistente a muito forte tendo por base a roda dos aromas Quercus (Figura 36).

O nível da intensidade do desvio organoléptico é então calculado como a média aritmética dos resultados individuais dos três provadores arredondada à unidade. Apresentam-se os resultados tendo em conta o respectivo número e percentagem de rolhas (por nível de intensidade).

Na tabela seguinte encontram-se os grupos de aromas conforme a norma ISO 22308 que especifica um método de teste para a detecção, caracterização e avaliação de possíveis odores na cortiça. Esta norma é aplicada para todos os tipos de rolhas destinadas a estarem em contacto com bebidas alcoólicas.



**Tabela 12- Grupos de aromas conforme a norma ISO 22308.**

<b>Químico (Q) / Chemical group</b>	Hidrocarbonetos /Hydrocarbon
	Medicinal / Medicine
	Farmacêutico /Pharmaceutical product
	Rançoso / Rancid Oil
	Solvente / Solvent
	Tinta / Ink
	Fenol / Phenol
<b>Vegetal (V) / Plant group</b>	Erva fresca /Fresh grass
	Feno / Cut hay
	Eucalipto / Eucaliptus
<b>Terra (T) / Earth group</b>	Terra molhada / Damp earth
	Terra / Earth
<b>Bolor / Mofo (B) / Mold group</b>	Bolor / Mofo seco / Dry mould
	Bolor / Mofo de cave / Cellar mould
<b>Decomposição (D) / Decomposed group</b>	Ovo podre / Rotten egg
	Água estagnada /Stagnant water

Em 1996 a Quercus elaborou uma roda de aromas que serve de referência à análise sensorial em todas as empresas do sector corticeiro. Esta roda permite a homogeneização do vocabulário dos provadores a usar na análise sensorial.



**Figura 34-Roda de aromas Quercus.**

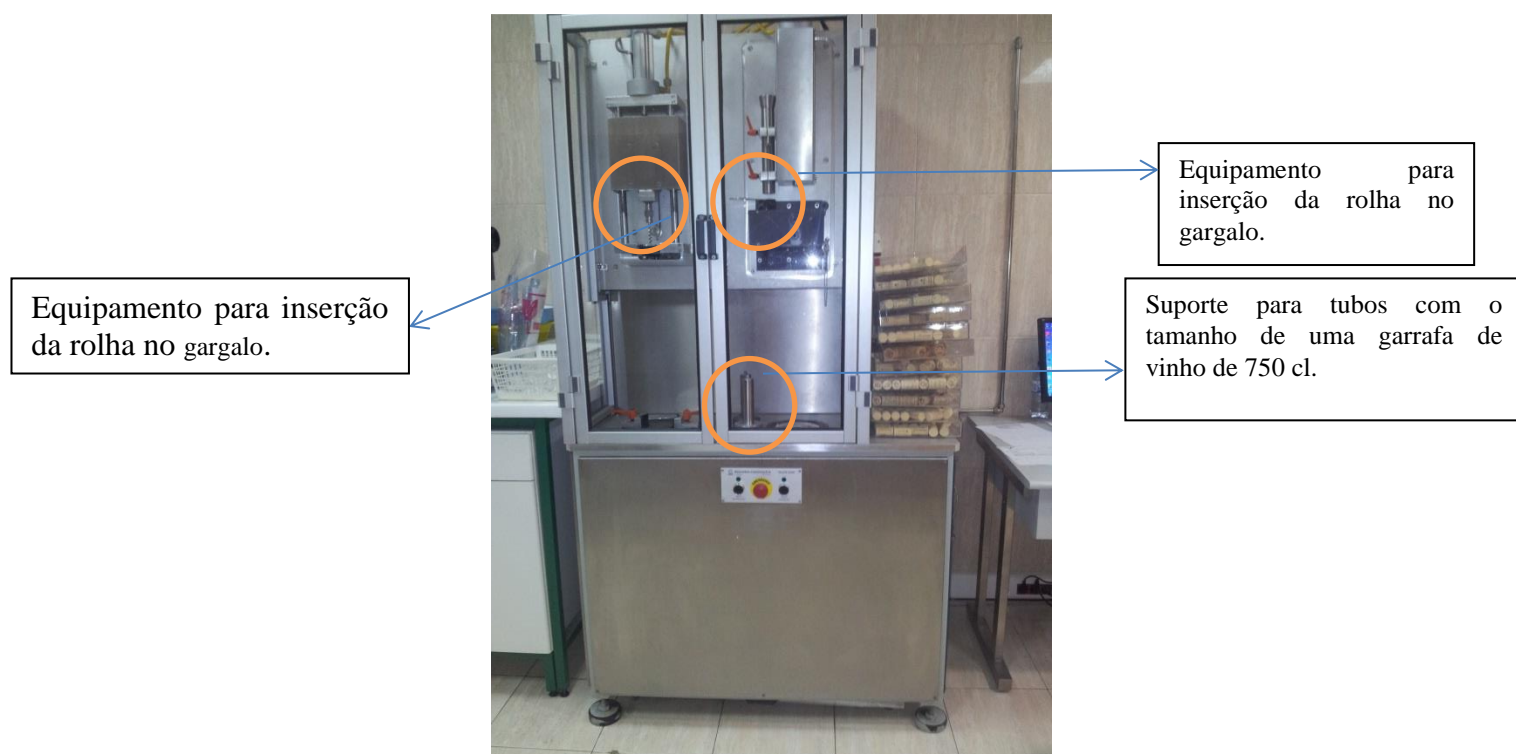
### **Análise da força de extracção**

A análise da força de extracção é realizada num equipamento designado “ExtraLab”. A rolha é inserida automaticamente num tubo que simula o gargalo de uma garrafa. Uma hora depois a rolha é “desengarrafada” e a força de extracção medida.



**Figura 35- Extração da rolha da garrafa dos tubos para medição da força de extração.**

Também este equipamento se encontra ligado ao computador para que os resultados possam ser analisados e adicionados ao relatório criado. Esta análise é efectuada a uma amostra de rolhas cuja quantidade depende directamente do número de rolhas do lote.



**Figura 36- Equipamento responsável pela medição da força de extração em rolhas acabadas, ExtraLab Plus.**

**Tabela 13- Características técnicas do ExtraLab plus.**

Características Técnicas	ExtraLab plus
Altura das garrafas	200mm a 360mm
Comprimento das rolhas	Até 60 mm
Diâmetro das rolhas/cápsulas	26mm a 35 mm
Velocidade de rotação	2rpa a 5rpm
Amplitude máxima de rotação	270°
Medição de torque	[amplitude: 0 daN.cm a 100 daN.cm] [resolução: 0,1 daN.cm] [intervalo entre leituras: 1°]
Velocidade de extracção/ inserção	20 a 45 cm/min
Medição da extracção	[amplitude: 0 daN a 100 daN] [resolução: 0,1 daN] [intervalo entre leituras: 1mm]
Medição da inserção	[amplitude: 0 daN a 30 daN] [resolução: 0,1 daN] [intervalo entre leituras: 1mm]

### **Análise da progressão capilar (capilaridade) em rolhas de cortiça**

O ensaio de capilaridade consiste em colocar 6 rolhas de cada amostra em contacto em contacto com vinho num tabuleiro durante 24h. Decorrido este tempo, Analisa-se a progressão do vinho na superfície das rolhas. Este ensaio é realizado a rolhas

só com o revestimento aplicado, marcação e tratamento de superfície. De acordo com as especificações, não pode ocorrer migração de vinho sobre a superfície da rolha de cortiça quando um dos seus topos se encontra em contacto com o vinho. Caso se verifique a subida do vinho pela superfície da rolha, mede-se com um paquímetro o pico mais alto a partir da linha de contacto com o líquido. (catarina pedra 24)



**Figura 37- Medição da progressão capilar em rolhas de cortiça acabadas.**

### **Análise da capacidade de vedação ao vinho**

O objectivo do ensaio de capacidade de vedação em tubo é a análise do comportamento das rolhas à vedação do vinho com a aplicação de diferentes valores de pressão interna (0 a 2 bar para rolhas naturais). Neste ensaio de determinação da estanquicidade a líquidos, a capacidade de vedação das rolhas a líquidos é expressa como a pressão máxima que a rolha pode suportar numa garrafa. De acordo com as especificações uma rolha natural de classe elevada (flor, extra, superior e 1º) deve ser capaz de suportar uma pressão interna na garrafa até 1,2 bar (24), enquanto rolhas de classes mais baixas devem suportar pressões até 0,9 bar.

Para esta análise utiliza-se o rolhador da ERGITRON , um suporte para fixação dos tubos equipado com um sistema de introdução e manutenção de ar comprimido e um manómetro com escala de 0 a 2,5 bar. Para cada amostra utilizaram-se sete rolhas rolhadas em tubos de 18x20 mm. Em cada tubo introduziu-se com uma pipeta de Pasteur 2 ml de uma solução corada simuladora de vinho. Os tubos são fixos no suporte e após a estabilização durante uma hora a uma pressão de 0 bar, aumenta-se a pressão 0,5 bar de 10 em 10 minutos.



**Figura 38- Medição da capacidade de vedação das rolhas ao vinho.**

A cada aumento de pressão, é possível observar a progressão da solução corada na rolha e verificar a possível existência de fugas de solução.

A percentagem de progressão de vinho por rolha é obtida a partir da equação seguinte:

$$P(\%) = \frac{p}{c} \times 100\% \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

P – Percentagem de progressão de vinho por rolha

p – Progressão de líquido na superfície da rolha (mm)

c – Comprimento total da rolha (mm)

### **5.3.2. Realização de ensaios químicos**

O laboratório da MASilva é ainda constituído por uma sala de análises químicas ao produto. Nela realizam-se análises químicas diárias quer à produção própria da empresa, quer a lotes de rolhas de cortiça compradas a outrem.

### **Análise da concentração de TCA em rolhas de cortiça**

A análise de compostos voláteis associados a rolhas de cortiça mostra-se essencial para satisfazer as necessidades do mercado.

Nos laboratórios da MASilva existe um equipamento capaz de analisar a concentração destes compostos e no caso do corrente estudo, mais especificamente, o TCA através de maceração de rolhas.

Hoje em dia, no que respeita à maceração de rolhas não existe um método generalizado. O método utilizado na MASilva utiliza as rolhas inteiras para maceração pelo facto de ser o método que se assemelha ao que acontece na realidade, a rolha de cortiça encontra-se em contacto directo com o vinho. Assim sendo, o foco do sector enológico é conhecer os compostos que migram da cortiça para o vinho, ou seja, os compostos extraíveis. (RIBOULET, et al., 2002).



**Figura 39- Rolhas em maceração em frascos de vidro com tampa esmerilada.**

Para que se tenha em conta a representatividade das amostras de rolhas de cortiça, o número de amostras e o tamanho de cada uma depende directamente do número de rolhas que compõem o lote e do risco que se está disposto a correr para a aceitação do lote. Retiram-se então 25 rolhas de cada saco do lote recebido que se colocam em frascos de vidro com tampa esmerilada (frascos de maceração), seguidamente adiciona-se 800 ml de uma solução de etanol a 12%. O tempo de maceração é de 24 horas à temperatura ambiente.

Após decorrido o tempo de maceração os frascos são agitados vigorosamente para a homogeneização da solução no seu interior. Com uma micropipeta retiram-se 10 ml da solução que se colocam em *vials* (frascos de vidro com capacidade de 20 ml apropriados para o CombiPAL munidos de cápsulas magnéticas de abertura larga) onde se tinham colocado previamente 3 gramas de NaCl para favorecer a extracção. Com uma



micropipeta electrónica é introduzido a solução padrão de TCA-d5 e os frascos são fechados com um capsulador magnético. As amostras são então colocadas no suporte de amostras do amostrador CombiPAL para serem analisadas. No final da análise os vials são descartados para evitar possíveis contaminações.

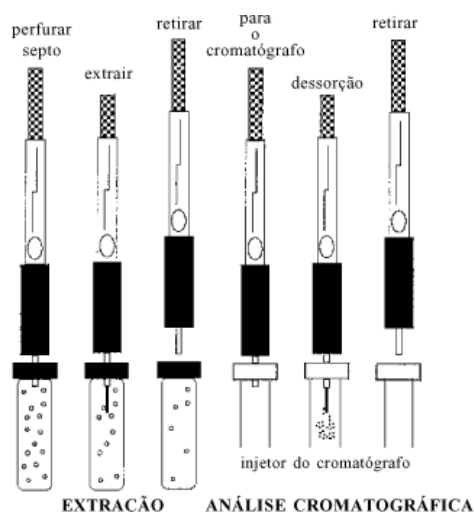


**Figura 40-** Colocação do TCA-d5 em vials, recta de calibração do equipamento no software e vials com a solução de macerado prontos a analisar.

O equipamento está dividido em dois segmentos:

CombiPAL- o amostrador automático CombiPAL está equipado com um módulo SPME que permite que a extracção e introdução das amostras sejam efectuadas de forma automática, reprodutível e contínua.

GC/MS- cromatógrafo em fase gasosa Thermo Trace sobre o qual está montada uma coluna capilar de baixa polaridade equipado com um detector de espectrometria de massa.



**Figura 41-** Uso do amostrador SPME para o processo de extracção e o de dessorção do material extraído para análise por GC.

A técnica de análise, denominada de SPME, é baseada na adsorção e dessorção de moléculas sobre uma fibra específica. Os cloroanisóis presentes na amostra fixam-se num adsorvente específico, neste caso, uma fibra de polidimetilsiloxano (PDMS). A adsorção é realizada a quente e sob agitação. O TCA é então termodessorbido no injector do cromatógrafo em fase gasosa (GC) para seguidamente ser identificado com exactidão e quantificado por espectrometria de massa (MS). O amostrador automático CombiPAL está equipado com o módulo SPME que permite a extracção e a introdução das amostras no GC. A quantificação do TCA é baseada na comparação com o padrão interno TCA-d5 e em relação a uma curva de calibração para o TCA realizada antes de cada utilização do equipamento.



**Figura 42-Equipamento utilizado para a análise da concentração de TCA.**

Para controlo da qualidade, sempre que se efectuem análises a séries de amostras, esta deve ser acompanhada de ensaios em branco e padrões de controlo, deste modo, a análise é iniciada com um padrão de controlo e durante a série de amostras é introduzido um ensaio branco com a finalidade de detectar possíveis contaminações. As amostras para as quais se verifiquem valores de TCA superiores a 2 ng/l (limite de detecção do TCA em vinhos) são objecto de nova análise para confirmação. Caso os valores se confirmem o lote pode ser rejeitado.

### **Análise do teor de peróxidos em rolhas de cortiça**

Durante a etapa de lavação, as rolhas são limpas e desinfectadas com o auxílio de peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Inevitavelmente, as rolhas acabadas ficam com resíduos



de peróxidos que podem ou não ser significativos. Assim sendo importa fazer uma análise do teor de peróxidos das rolhas antes destas serem enviadas ao cliente final uma vez que um nível alto deste com posto químico pode afectar negativamente os níveis de dióxido de enxofre nos vinhos.

No método utilizado nos laboratórios da MASilva a enzima peroxidase transfere o peróxido de oxigénio para um indicador redox orgânico o que produz um produto de oxidação de cor azul cuja concentração pode ser determinada por reflectometria. A concentração de peróxidos é medida semi-quantitativamente através da comparação visual da zona de reacção da tira de teste com uma escala de cores. Quanto mais concentrada em peróxidos for a solução, mais escura fica a tira.

Na prática, colocam-se 3 rolhas da amostra em análise num erlenmeyer de 200 ml contendo 100 ml de uma solução de ácido acético a 0,2 %. O recipiente é identificado com o número do relatório inicialmente criado para a amostra de rolhas. A amostra é colocada num agitador durante uma hora. Findo o tempo de espera, introduz-se uma tira na solução e retira-se imediatamente. Aguardam-se 5 minutos para que a reacção decorra e analisa-se a cor da tira quantificando os peróxidos por comparação com a escala de cores presente na embalagem de tiras.

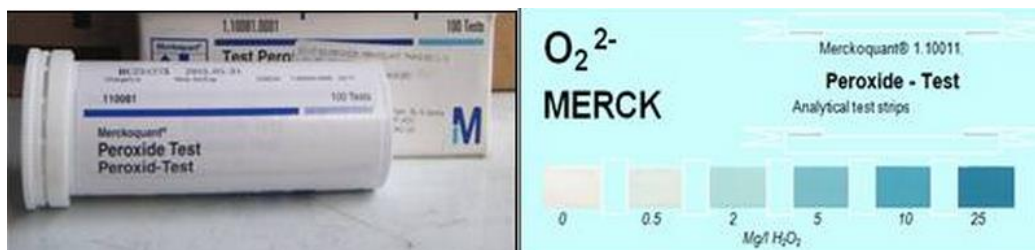


Figura 43- Tiras de análise de peróxidos em rolhas de cortiça e respectiva escala de cores.

Para todas as gamas de rolhas a concentração de peróxidos não pode ser superior 0,2 mg/rolha o que corresponde ao nível 2 na escala referida.



**Figura 44- Análise semi-quantitativa da concentração de peróxidos em rolhas.**

### **Análise do teor de pó em rolhas de cortiça**

O método de análise de teor de pó em rolhas é aplicado para toda a gama de rolhas fabricada, no entanto a preocupação da indústria são as rolhas colmatadas por serem fabricadas com o pó da cortiça reaproveitado da fase de ponçagem e toposagem. O método consiste na extracção da amostra com água destilada, filtração por membrana, secagem e pesagem do filtrado. Para a realização deste ensaio é necessário o seguinte material:

- Matraz de 500 ml;
- Proveta;
- Agitador;
- Filtro de membrana com poros de 1,2  $\mu\text{m}$ ;
- Sistema de filtração por vácuo;
- Placas de Petri
- Estufa (regulada para 103 °C);
- Balança analítica.

Depois de reunido todo o material necessário, recolhe-se uma amostra de 16 rolhas revestidas aleatoriamente. Colocam-se 200 ml de água destilada num matraz e juntam-se 8 rolhas. O matraz vai então para o agitador onde fica a agitar durante 30 minutos. Enquanto decorre a agitação, tara-se na balança analítica a placa de petri, previamente seca, juntamente com o filtro de membrana. Decorrido o tempo de agitação, filtra-se a solução através do filtro de membrana com auxílio do equipamento de filtração a

vácuo. Com a ajuda de uma pinça a membrana é retirada delicadamente para que não se efectuem erros por perda de sólido ou dano do filtro e posteriormente colocada na caixa de Petri. Leva-se o conjunto (caixa de petri+membrana+filtrado) à estufa durante 2 horas. Deixa-se arrefecer no excicador até massa constante e pesa-se novamente.

Para aferir o teor de pó em cada rolha efectua-se o seguinte cálculo:

$$\text{Teor de pó} = \frac{(P1 - P2) \times 1000}{n} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

P1 – massa da placa de Petri + filtro (g)

P2 – massa da placa de Petri + filtro + filtrado (g)

n – número de rolhas utilizadas no ensaio

Este ensaio é realizado em duplicado e o resultado final é a média aritmética dos dois ensaios e vem expresso em mg/ rolha.

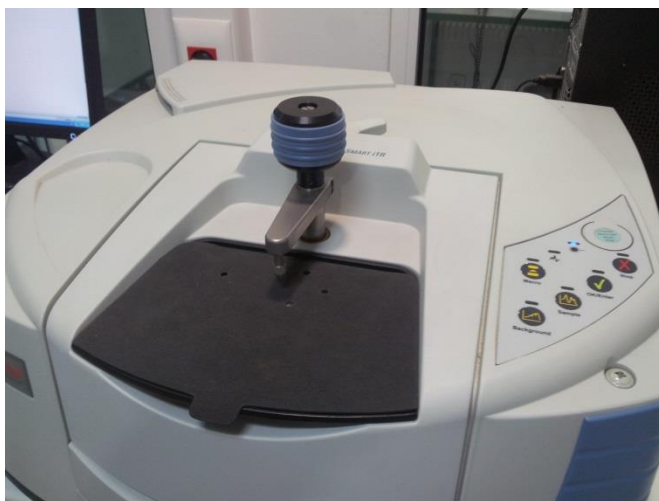
### **Análise da concentração de parafina e silicone nas rolhas acabadas**

A análise da concentração de parafina e silicone nas rolhas acabadas é efectuada essencialmente quando surge um problema de desengarrafamento das rolhas pelo consumidor ou cliente final.

Para segurança, a MASilva tem guardadas amostras por seis meses desde a saída do lote da empresa. Deste modo, são recolhidas amostras de dez rolhas e analisam-se no FTIR (Fourier Transformed Infrared) para verificar se o problema está directamente relacionados com a concentração de parafina e silicone usada no tratamento final.

O equipamento cuja marca é Thermo Scientific utiliza uma tecnologia de espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier, uma técnica de ponta para identificação e quantificação de compostos moleculares. O FTIR utiliza uma fonte de luz de infravermelho para atravessar a amostra até um detector que mede a quantidade de luz absorvida pela amostra. A absorção cria uma impressão espectral capaz de identificar a estrutura molecular da amostra e por consequência determina-se a quantidade de um determinado composto numa mistura complexa.

O equipamento foi utilizado com um acessório de medição por ATR. Nesta técnica existe um cristal de diamante existindo uma interface entre a amostra e a energia infravermelha. Este acessório apresenta vantagens no que respeita às propriedades físicas da luz ao encontrar dois materiais com diferentes índices de refração. Ao entrar em contacto com a amostra com um índice diferente de refração, a luz infravermelha cria uma onda repentina, fornecendo uma profundidade de penetração pequena e específica. O ATR é indicado para amostras sólidas com elevada capacidade de absorção, como é o caso das rolhas de cortiça. O diamante tem a vantagem de ser extremamente rígido e de ter elevada resistência química. Este equipamento possui um dispositivo de prensagem para garantir um contacto preciso do diamante com a superfície da amostra.



**Figura 45- Equipamento FTIR.**

Para a análise realizada, cada rolha é numerada de 1 a 10. Posteriormente, com uma lâmina, retira-se uma amostra da superfície da rolha. A amostra deve ser fina e pequena para ser colocada no equipamento FTIR. Antes da análise de cada amostra, faz-se a recolha de um espectro de fundo, para que as alterações do ambiente não afectem os resultados obtidos. Posteriormente, coloca-se a amostra em contacto com o diamante e prensa-se para garantir um contacto satisfatório entre a amostra e o detector. Recolhe-se então o espectro da amostra e analisam-se os espectros obtidos tendo em conta os picos de parafina e silicone apresentados no espectro da amostra.

Entre cada análise o diamante é devidamente limpo com um pouco de algodão e metanol para garantir que não ficam resíduos da amostra medida anteriormente.

### **Análise da migração de pigmentos**

Este ensaio tem por objectivo a análise da migração de pigmentos do revestimento para o líquido. Este método segue a ISO 10106:2003: Rolhas de cortiça – Determinação da migração global.

O procedimento realizado na MASilva passa pela recolha de 10 rolhas de cada amostra a analisar. Estas são colocadas em contacto com uma solução hidroalcoólica a 12% durante 24 h. Posteriormente é analisada a absorvância a 420 nm num fotómetro Hanna cujo modelo é o HI96101 (Figura 48). Esta análise é feita a rolhas sem marcação e tratamento e a rolhas marcadas e tratadas.



**Figura 46- Fotómetro utilizado para análise da migração de pigmentos.**

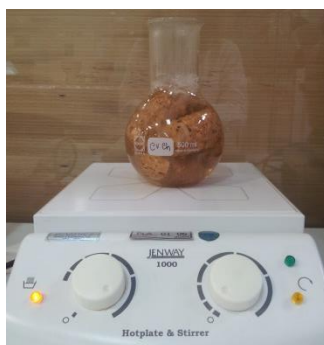
**Tabela 14- Características técnicas do fotómetro utilizado.**

<b>Características técnicas</b>	<b>Hanna HI 96101</b>
Gama	Bromo de 0.00 a 10.00 mg/L Cloro livre e total de 0.00 a 5.00 mg/L Iodo de 0.0 a 12.5 mg/L Ferro GB de 0.00 a 1.60 mg/L pH de 6.5 a 8.5 Ácido cianúrico de 0 a 80 mg/L
Precisão a 25°C	Bromo $\pm 0.08$ mg/L $\pm 3\%$ da leitura Cloro livre e total $\pm 0.03$ mg/L $\pm 3\%$ da leitura Iodo $\pm 0.1$ mg/L $\pm 5\%$ da leitura Ferro GB $\pm 0.01$ mg/L e $\pm 8\%$ da leitura pH $\pm 0.1$ Ácido cianúrico $\pm 1$ mg/L $\pm 15\%$ da leitura
Filtro	Filtro de banda de estreita interferência @ 525nm
Método	Bromo & Iodo = DPD da EPA Ferro = TPTZ pH = Vermelho de Fenol Ácido cianúrico= Turbidimétrico Cloro livre e total = método USEPA e Standard Method 4500-Cl G
Fonte de Luz	Lâmpada de tungsténio
Detector de Luz	Fotocélula de silício
Ambiente	0 a 50°C; máx. 95% HR sem condensação

Tipo de pilha	(1) 9v
Auto-desligar	Após 10 minutos de inactividade em modo de medição; após uma hora de inactividade em modo de calibração; com memória da última leitura
Dimensões	192 x 104 x 69 mm
Peso	360 g

### **Análise da qualidade da cola utilizada para colagem de discos em rolhas de champanhe e 1+1**

A análise da qualidade da cola utilizada para a colagem de discos em rolhas de champanhe, foi realizado quando houve necessidade de mudar a cola utilizada. Assim sendo recolheram-se 10 rolhas de 1+1 e 6 rolhas de champanhe cujos discos tinham sido colados com a cola antiga e a cola nova respectivamente. Colocaram-se 300 ml de água destilada num balão e colocaram-se as rolhas dentro do mesmo. Colocou-se o recipiente numa placa de aquecimento e esperou-se a ebulição.



**Figura 47- Balão contendo água destilada em ebulição e 10 rolhas de aglomerado 1+1.**

Após uma hora de ebulição a placa foi desligada e as rolhas retiradas de dentro do balão. Aguardou-se uns minutos para estabilização das rolhas e fez-se uma análise visual tendo em conta a quantidade de discos descolados das rolhas.



**Figura 48- À direita as rolhas onde se utilizou a cola nova e à esquerda as rolhas onde se utilizou a cola antiga após contacto com água em ebulição durante uma hora.**

Da análise da figura 50 é possível verificar que quer num caso quer noutro as rolhas mantiveram a sua constituição não havendo se verificando danos nas rolhas ou discos descolados.

Todos os resultados dos ensaios químicos e físicos são adicionados ao relatório aberto no início e depois de tudo estar conforme é impresso o relatório final da qualidade que será enviado em conjunto com o lote de rolhas (Anexo A).

## **5.4. Conclusão**

A MASilva Cortiças, SA teve um papel essencial na realização deste projecto. Foi possível a análise de todas as amostras das experiências realizadas nos laboratórios do ISEC com elevado rigor de análise por SMPE-GC/MS.

Por outro lado a integração nas actividades da empresa permitiu um aumento dos conhecimentos adquiridos e a fomentação da dinâmica de trabalho.

Não só se desenvolveram actividades no laboratório como houve possibilidade de conhecer o processo de produção de rolhas de forma clara.

Graças a um avanço científico e tecnológico sem precedentes no sector, e a uma abordagem rigorosa na melhoria contínua da gama e da qualidade das rolhas de cortiça, os vinicultores têm hoje todas as garantias de execução, imagem e qualidade associadas às rolhas MASilva.

Os objectivos deste trabalho foram realizados com a qualidade requerida pelo laboratório e pela empresa.



## 6. Conclusões finais

Este relatório de estágio reflete as atividades desenvolvidas no estágio curricular desenvolvido no laboratório de controlo de qualidade da MASilva, bem como as experiências realizadas, paralelamente ao estágio, nos laboratórios do ISEC e da MASilva e que se prenderam essencialmente com aspetos relacionados com o TCA.

Apesar de inicialmente ser intenção estudar aprofundadamente o sistema racional de cozimento de cortiça, aberta a possibilidade de estagiar numa unidade fabril do setor corticeiro, o trabalho acabou por se centrar essencialmente nas atividades de controlo de qualidade da indústria corticeira, que foi complementado com pequenos estudos na temática do TCA.

No estágio curricular desenvolvido no laboratório da empresa MASilva Cortiças SA, realizaram-se as análises em termos de TCA a todas as amostras de macerados obtidos nas experiências realizadas no ISEC. Para além disso, realizaram-se inúmeros ensaios químicos e físicos de controlo de qualidade de produto acabado e em curso.

Neste âmbito a realização do estágio permitiu não só o contacto com a realidade empresarial, como também o contacto com todas as técnicas analíticas utilizadas no sector corticeiro na garantia da qualidade do produto final, a rolha de cortiça.

Paralelamente à realização do estágio, caracterizou-se o sistema racional de cozimento de cortiça (SRCC) existente na unidade fabril de Alter do Chão da MASilva, tendo-se avaliado a eficiência de remoção de TCA na coluna de volatilização, ensaios que posteriormente foram complementados com estudos de destilação simples e flash de soluções aquosas contaminadas com TCA.

Com base na experiência realizada ao sistema de cozedura de cortiça SRCC o nos resultados obtidos no controlo de qualidade da produção pode concluir-se que este sistema é eficaz na diminuição da concentração de TCA em pranchas de cortiça. Por outro lado, a destilação flash que ocorre na torre de volatilização permite que a água de cozedura da cortiça fique praticamente isenta de TCA minimizando a ocorrência de contaminação cruzada entre pranchas de cortiça cozidas em bateladas sucessivas.

Por forma a comprovar a eficiência deste equipamento industrial, realizaram-se à escala piloto, experiências onde se pretendeu remover o TCA de soluções aquosas contaminadas. Realizaram-se ensaios de destilação simples e flash onde se comprovou que o TCA é libertado da solução contaminada nas primeiras amostras de destilado o que indica que o TCA volatiliza rapidamente quando sujeito à operação de destilação. Concluiu-se ainda que TCA presente na amostra de resíduo é inferior ao limite de deteção do mesmo em vinhos (2ng/L), decorrente de valores de eficiência de remoção sempre superior a 95%. Constatou-se, ainda, que pequenas fugas de vapor do sistema de destilação implicam perdas relevantes de TCA.

Desta forma pode concluir-se que o processo de cozedura de cortiça SRCC implementado na indústria corticeira MASilva 3 constitui um ganho substancial na salvaguarda da qualidade do produto final.

Com o objectivo de averiguar o potencial de formação de TCA, no período de estabilização pós cozedura, associado à presença de diferentes tipos de bolores de cortiça quando em contacto com o precursor, TCP. Neste estudo concluiu-se que os bolores de cor verde quando em contacto com o precursor, triclorofenol, produzem mais TCA do que os acinzentados, salmão ou brancos e, por isso, deverão merecer especial atenção na indústria corticeiras para prevenir a formação de TCA e, consequentemente, a melhoria da qualidade do seu produto nobre, a rolha de cortiça.


A realização deste projecto contribuiu para um aumento do conhecimento a nível industrial sobre o processo de remoção do TCA de soluções aquosas contaminadas, e proporcionou ao estagiário o domínio de técnicas de análise específicas deste sector.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- APCOR** Cortiça 2013 [Artigo]. - 2013. - p. 55.
- APCOR** Cortiça em números [Artigo]. - 2014. - p. 11.
- APCOR** Manual Técnico Apcor. - [s.l.] : Cork Information Bureau 2010, 2010.
- ARTHUR C. e PAWLISZY J.** Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. [Artigo]. - 1990.
- BARKER D. [et al.]** Absorption of 2,4,6-trichloroanisole by wine corks via the vapour phase in an enclosed environment. [Jornal] // Australian Journal of grape and wine. - 2001.
- BIGHAM S. [et al.]** Sol-gel capillary microextraction. [Artigo]. - 2002.
- BORDADO J. [et al.]** New process for treating cork stoppers or planks for the reduction of strange aromas, namely 2,4,6-trichloroanisole. [Patente] : WO03041927. - 2003.
- CIONI G.** Physical Chemical method to remove the cork taste and in general anomalous smells of cork materials. [Patente] : WO0141989. - 2001.
- Gil Luís** A rolha de cortiça e a sua relação com o vinho [Artigo]. - [s.l.] : Agrupamento de Produtores Agrícolas e Florestais do Norte do Alentejo, 2002.
- Gil Luís** CORTIÇA- Produção, tecnologia e aplicação [Artigo]. - [s.l.] : Edição do Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, 1998.
- IMBIOTEC** Estudo TCA INBIOTEC. - 2010.
- INNOCORK** Uma nova tecnologia desenvolvida para a redução de voláteis em rolhas de cortiça natural: o processo INNOCORK [Relatório]. - 2007.
- JUANOLA R. [et al.]** Evaluation of an extraction method in the determination of the 2,4,6-trichloroanisole content of tainted cork. [Artigo]. - 2002.
- KONOSHI I., TAJIMA R. e TSUTSUMI T.** Method for desodorization of cork. [Patente] : 5,174,956. - US, 1992.
- Liverpool John Moores University** Fungi of Great Britain and Ireland [Online]. - <http://fungi.myspecies.info/>.
- LUMIA G., PERRE C. e ARACIL J.** Method for treating and extracting cork organic compounds, with a dense fluid under pressure. [Patente] : WO0123155. - 2001.
- Neto Paula Maria da Costa Vieira** Compostos voláteis associados a defeitos de cortiça de *Quercus suber* L.: Estudo dos efeitos de matriz por micro-extracção em fase sólida na região de espaço de cabeça. [Relatório] / Departamento de Química ; Universidade de Aveiro. - Aveiro : [s.n.], 2005.
- Riboulet Jean Michel, Alves Luiz A. R. e Urreizti Nerea** Quantificação dos cloroanisóis por micro extracção em fase sólida (SPME) e cromatografia gasosa (GC) com detecção por espectrometria de massa em macerados de lotes de rolhas de cortiça ou em vinho) [Artigo]. - 20 de 12 de 2002. - p. 63.
- RIBOULET JEAN-MICHEL, ALVES LUIZ e URREITZI NEREA** Quantificação dos cloroanisóis por microextracção em fase sólida (SPME) e cromatografia gasosa (GC) com detecção por expectometria de massa (MS) em macerados de lotes de rolhas de cortiça ou em vinhos [Relatório]. - 2002.
- TAYLOR M. [et al.]** Supercritical Fluid Extraction of 2,4,6-Trichloroanisole from cork stoppers [Artigo] // 2000. - [s.l.] : J. Agri. Food. Chem..

**Vasconcelos Bárbara Correia de** MIGRAÇÃO DE 2,4,6-TCA ATRAVÉS DE ROLHAS NEUTROCORK PARA UM VINHO E IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE PARA MDMP [Relatório] : Tese de Mestrado. - 2010.

## [ANEXO A]

 MASILVA PORTUGAL <small>WEARECORK</small>	<b>FICHE DE CONTRÔLE</b> <b>Nº E-2015/0080A - Expédition</b>	M. A. Silva Cortiças, Lda.
---	---	-------------------------------

<b>Client:</b> AUCHAN <b>Produit:</b> Naturel <b>Lavage:</b> MS B 43AH <b>Finition:</b> Prêts à utiliser <b>Facture:</b> 570 Pierre Chanau	<b>Calibre (mm):</b> 45 x 24 <b>Marquage:</b> Encre et feu <b>Quantité:</b> 75.000 <b>Dluo:</b> 16-07-2015	<b>Classe:</b> réf. C <b>Traitement:</b> SC <b>Lot:</b> C 02-15B
---	---	--

FSC 100%  
Code: SA-COC-002297

Essai (Unité)	Méthode	Éch.	Moye.	Max	Min	Éc. T.	Ampl.	Limites	>LS	<LI	Résultat
Humidité (%)	IT 13.03.14	25	5.9	6.7	5.2	0.41	1.5	[4.0 ; 8.0]	0	0	Approuvé
Longueur (mm)	IT 13.03.11	25	45.2	45.7	44.5	0.28	1.3	[44.3 ; 45.0 ; 45.7]	0	0	Approuvé
Diamètre Moyen (mm)	IT 13.03.11	25	24.1	24.3	23.8	0.13	0.4	[23.5 ; 24.0 ; 24.5]	0	0	Approuvé
Ovalisation (mm)	IT 13.03.11	25	0.2	0.3	0.1	0.07	0.3	[0.0 ; 0.7]	0	0	Approuvé
Peroxydes (mg/b)	IT 13.03.10	3	0.0	-	-	-	-	<= 0.2	0	0	Approuvé
Extraction (daN)	IT 13.03.12	8	21.7	24.4	18.9	2.20	5.5	[15.0 ; 30.0 ; 40.0]	0	0	Approuvé

LS - Limite Supérieure ; LI - Limite Inférieure

**Sensoriel**

Échantillon	Méthode	Solution	Résultat
<b>100</b>	<b>IT 13.03.13</b>	Sol. Alc.10%	Approuvé

Pourcentage Maximum <= 2,0%.  
Aucun arôme détecté.

**SPME\GC-MS**

<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>Nº Essais</td> <td style="text-align: center;">2</td> </tr> <tr> <td>Nº Bouch./Essai</td> <td style="text-align: center;">25</td> </tr> </table>	Nº Essais	2	Nº Bouch./Essai	25	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">TCA</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">ng/L</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Limite Supérieure:</td> <td style="text-align: center;">2,0</td> </tr> <tr> <td>&gt;Limite Supérieure:</td> <td style="text-align: center;">0</td> </tr> <tr> <td># 1</td> <td style="text-align: center;">&lt;LD</td> </tr> <tr> <td># 2</td> <td style="text-align: center;">1,3</td> </tr> </table>	TCA		ng/L		Limite Supérieure:	2,0	>Limite Supérieure:	0	# 1	<LD	# 2	1,3	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">Date</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">13-01-2015</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Résultat</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Approuvé</td> <td></td> </tr> </table>	Date		13-01-2015		Résultat		Approuvé	
Nº Essais	2																									
Nº Bouch./Essai	25																									
TCA																										
ng/L																										
Limite Supérieure:	2,0																									
>Limite Supérieure:	0																									
# 1	<LD																									
# 2	1,3																									
Date																										
13-01-2015																										
Résultat																										
Approuvé																										

LD - Limite de Détection: TCA: 0,4 ng/L  
LQ - Limite de Quantification: TCA: 1 ng/L

**Appréciation Globale**

<b>Résultat Final:</b> Approuvé	<b>Date:</b> 16-01-2015
<b>Observations:</b> Les échantillons des lots expédiés sont gardés dans notre laboratoire pendant 6 mois.	
Responsable (Sce. Qualité/Sec. Alimentaire): <u>Álvaro Regadas</u>	



Note: Les résultats des essais ne concernent que les éléments testés.  
Ce rapport ne peut être reproduit partiellement ou intégralement qu'en accord avec l'entreprise.

RRF.dot

MAS047/C

Nº E-2015/0080A - Expédition

Page 1 de 1